

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

**EP 0 903 425 A1**

(12)

**DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

(43) Date de publication:

**24.03.1999 Bulletin 1999/12**

(51) Int Cl.<sup>6</sup>: **C25B 1/46**

(21) Numéro de dépôt: **98402268.1**

(22) Date de dépôt: **15.09.1998**

(84) Etats contractants désignés:

**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU  
MC NL PT SE**

Etats d'extension désignés:

**AL LT LV MK RO SI**

(71) Demandeur: **ELF ATOCHEM S.A.**

**92800 Puteaux, Hauts-de-Seine (FR)**

(72) Inventeur: **Andolfatto, Françoise**

**69006 Lyon (FR)**

(30) Priorité: **23.09.1997 FR 9711795**

(54) **Procédé d'électrolyse d'une saumure**

(57) L'invention concerne un procédé d'électrolyse d'une solution de chlorure de sodium au moyen d'une cellule d'électrolyse à membrane et à cathode à réduction d'oxygène.

Ce procédé consiste à effectuer l'électrolyse d'une solution aqueuse de chlorure de sodium au moyen d'une cellule comprenant une membrane échangeuse de cations qui divise la cellule en un compartiment anodique et un compartiment cathodique dans lequel ladite cathode est placée directement contre la membrane

échangeuse de cations, ledit compartiment cathodique étant alimenté par un gaz humidifié contenant de l'oxygène, caractérisé en ce que, pour obtenir une concentration pondérale en soude entre la membrane échangeuse de cations et la cathode inférieure à 38,8 %, on utilise une solution aqueuse de chlorure de sodium (anolyte) ayant une concentration pondérale en chlorure de sodium inférieure à 200 g/l et que l'eau humidifiant le gaz contenant de l'oxygène est sous forme de vapeur d'eau.

**EP 0 903 425 A1**

## Description

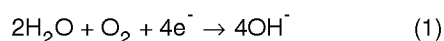
[0001] La présente invention concerne un procédé d'électrolyse d'une saumure, et, plus précisément d'une solution aqueuse de chlorure de sodium au moyen d'une cellule d'électrolyse à membrane et d'une électrode à gaz, ladite électrode étant placée directement contre la membrane et dans un compartiment cathodique alimenté uniquement par du gaz.

[0002] Plus particulièrement, la présente invention concerne un procédé de production d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium par électrolyse d'une solution aqueuse de chlorure de sodium au moyen d'une "cathode à réduction oxygène" ayant un rendement en soude (rendement de courant) et une durée de vie de la membrane améliorés.

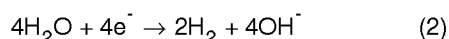
[0003] Des améliorations remarquables ont été obtenues récemment en ce qui concerne les membranes échangeuses d'ions fluorées et ont permis le développement de procédés d'électrolyse de solutions de chlorure de sodium au moyen de membranes échangeuses d'ions. Cette technique permet de produire de l'hydrogène et de l'hydroxyde de sodium dans le compartiment cathodique et du chlore dans le compartiment anodique d'une cellule d'électrolyse de saumure.

[0004] Pour réduire la consommation d'énergie, il a été proposé dans la demande de brevet JP 52124496 d'utiliser une électrode à réduction d'oxygène comme cathode et d'introduire un gaz contenant de l'oxygène dans le compartiment cathodique pour supprimer le dégagement d'hydrogène et pour réduire dans une large mesure la tension d'électrolyse.

[0005] Théoriquement, il est possible de réduire la tension d'électrolyse de 1,23 V en utilisant la réaction cathodique avec apport d'oxygène représentée par (1) à la place de la réaction cathodique sans apport d'oxygène représentée par (2) :



$E = +0,40\text{V}$  (par rapport à une électrode normale à hydrogène).



$E = -0,83\text{V}$  (par rapport à une électrode normale à hydrogène).

[0006] En général, une cellule conventionnelle d'électrolyse à membrane selon la technologie électrode à gaz, comprend une électrode à gaz placée dans le compartiment cathodique de la cellule d'électrolyse pour diviser ce compartiment en un compartiment à solution du côté de la membrane échangeuse d'ions et en un compartiment à gaz du côté opposé. L'électrode à gaz est habituellement obtenue en moulant un mélange

d'une substance hydrophobe telle qu'une résine de polytétrafluoroéthylène (appelée dans la suite PTFE) et d'un catalyseur ou d'un catalyseur sur support, de manière qu'elle présente des propriétés hydrophobes empêchant le passage des liquides. Cependant, une telle électrode à gaz perd progressivement ses propriétés hydrophobes lorsqu'elle est exposée à une température élevée de l'ordre de 90°C et à une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium de concentration élevée d'environ 32 % voir plus en masse au cours d'une électrolyse de longue durée. De ce fait, le liquide présent dans le compartiment à solution a tendance à pénétrer dans le compartiment à gaz. De plus, du fait que l'électrode à gaz est constituée par un mélange comprenant principalement une matière carbonée et une résine, elle présente une fragilité mécanique et a tendance à se fissurer. Ces inconvénients ont interdit l'utilisation pratique d'une telle électrode à gaz pour l'électrolyse d'une saumure.

[0007] Une telle configuration de cellule d'électrolyse est décrite dans la demande de brevet FR 2 711 675 (page 2, ligne 13 à page 3 ligne 7 et figure 1).

[0008] Afin de résoudre les inconvénients mentionnés plus haut, il a été proposé dans le brevet JP-B-61-6155 de réunir une cathode à gaz et une membrane échangeuse d'ions en une seule structure intégrale, c'est-à-dire une cellule de type électrode à gaz/membrane échangeuse d'ions solidaire sans division du compartiment cathodique.

[0009] Si les problèmes de fragilité mécanique ont été ainsi résolus, il n'en reste pas moins que ce type de configuration de cellule présente des inconvénients tels que notamment le changement de la membrane et de la cathode.

[0010] Si on effectue le bilan eau dans une cellule d'électrolyse à membrane comprenant une cathode constituée de carbone platiné mis en forme avec du PTFE sur une grille de nickel argenté, on constate que la réaction électrochimique mise en jeu à la cathode-réaction (1)- consomme 2 moles d'eau pour 4 moles de soude produites, soit 0,5 mole d'eau pour une mole de soude.

[0011] La soude produite doit avoir un titre compris entre 30 et 35 % sous peine de diminuer le rendement en courant en augmentant la rétro-migration des ions hydroxyle dans la membrane, et de dégrader physiquement la membrane. Ces spécifications sont données par les fabricants de membrane chlore-soude, et sont valables pour tous les types de membranes. Cela implique un apport d'eau pour diluer la soude produite, de 4,5 moles d'eau par mole de soude (pour avoir une soude à 33 %).

[0012] Le flux électro-osmotique à travers la membrane apporte dans le compartiment cathodique 3,5 moles d'eau par mole de  $\text{Na}^+$ , lorsque la concentration en  $\text{NaCl}$  dans le compartiment anodique est de 220 g/l.

[0013] On consomme donc  $0,5 + 4,5 = 5$  moles d'eau pour une mole de soude. On apporte donc 3,5 moles

d'eau par mole de soude, soit un déficit de 1,5 moles d'eau par mole de soude dans les conditions classiques de fonctionnement.

**[0014]** Il a été proposé dans la demande de brevet EP 686 709 d'apporter cette eau "manquante" sous forme de gouttelettes d'eau en suspension dans l'oxygène (brouillard). Or, la cathode est une électrode hydrophobe, en raison du PTFE qui sert de liant, relativement compacte. De plus l'oxygène est en contact avec la face arrière de l'électrode. Toute l'eau apportée par le gaz ne va pas traverser la cathode vers la membrane (à contre-courant de la soude produite) et va donc servir à diluer la soude de l'arrière de l'électrode et non pas à l'interface membrane/cathode. Il en résulte que la quantité d'eau disponible au contact de la membrane sera au mieux de 3,5 moles d'eau par mole de soude, à supposer que l'eau nécessaire à la réaction électrochimique soit apportée par le gaz. Cela signifie que la concentration en soude à l'interface membrane/cathode sera supérieure à  $40 / (3,5 \times 18 + 40) \times 100 = 38,8 \%$ . Dans ces conditions, le rendement en courant est mauvais et la durée de vie de la membrane est diminuée.

**[0015]** On a maintenant trouvé un procédé d'électrolyse d'une solution aqueuse de chlorure de sodium au moyen d'une cellule d'électrolyse à membrane et à cathode à réduction d'oxygène comprenant une membrane échangeuse de cations qui divise la cellule en un compartiment anodique et un compartiment cathodique dans lequel ladite cathode est placée directement contre la membrane échangeuse de cations, ledit compartiment cathodique étant alimenté par un gaz humidifié contenant de l'oxygène, caractérisé en ce que, pour obtenir une concentration pondérale en soude entre la membrane échangeuse de cation et la cathode inférieure à 38,8 %, on utilise une solution aqueuse de chlorure de sodium (anolyte) ayant une concentration en chlorure de sodium inférieure à 200 g/l et, de préférence comprise entre 160 g/l et 190 g/l et en ce que l'eau humidifiant le gaz contenant de l'oxygène est sous forme de vapeur d'eau.

**[0016]** En outre, selon la présente invention, la température du compartiment cathodique peut être supérieure à la température du compartiment anodique.

**[0017]** Selon la présente invention, la température du compartiment cathodique peut être supérieure de 5°C à 20°C à la température du compartiment anodique et, de préférence supérieure de 10°C à 15°C.

**[0018]** Le compartiment cathodique est alimenté par un gaz contenant de l'oxygène, préalablement humidifié par barbotage dans de l'eau chauffée à une température allant de 50°C à 100°C et, de préférence, à une température comprise entre 80°C et 100°C.

**[0019]** Selon la présente invention, l'oxygène humidifié sera introduit dans le compartiment cathodique de façon à ce que l'eau humidifiant l'oxygène se trouve sous forme de vapeur d'eau. Ceci peut être obtenu en maintenant la température du barboteur inférieure ou égale à celle du compartiment cathodique.

**[0020]** La teneur volumique en vapeur d'eau du gaz humidifié contenant de l'oxygène est comprise entre 10 % et 80 % et, de préférence comprise entre 20 % et 60 %.

**[0021]** Le gaz contenant de l'oxygène peut être de l'air, de l'air enrichi en oxygène ou bien encore de l'oxygène. De préférence, on utilisera de l'oxygène. La concentration volumique en oxygène dans le gaz est moins égale à 20 %, et, de préférence, au moins égale à 50 %.

**[0022]** Les gaz enrichis en oxygène, sont, de préférence, préalablement décarbonatés.

**[0023]** Selon la présente invention, la concentration pondérale en soude entre la membrane échangeuse de cations et la cathode est inférieure à 38,8 %, de préférence inférieure à 37 %. Le procédé de l'invention présente l'avantage de conduire à un rendement en soude élevé (rendement du courant), d'améliorer la durée de vie des membranes échangeuses de cation et de ne pas perturber de façon significative la tension de la cellule.

**[0024]** En outre, la soude obtenue par le procédé selon la présente invention possède une pureté équivalente à la soude obtenue selon les procédés classiques des cathodes à dégagement d'hydrogène.

**[0025]** L'invention peut être mise en oeuvre avec un dispositif tel que décrit ci-après.

**[0026]** La figure 1 schématise une cellule qui est constituée de :

- un compartiment anodique constitué d'un corps de cellule (1), d'un dégazeur (2). La solution de chlorure de sodium (saumure) est introduite par (3) et circule par gaz lift entre le corps de la cellule et le dégazeur (conduites (4) et (5)). Un trop plein (6) permet d'éliminer par (7) une partie de la saumure appauvrie. Des ajouts de saumure concentrée permettent de maintenir la concentration en NaCl dans l'anolyte à la valeur choisie ;
- une anode (8) qui peut être constituée par substrat en titane revêtu de  $\text{RuO}_2$ ,
- une membrane échangeuse de cations (9),
- une cathode (10) placée directement contre la membrane (9), qui peut être constituée d'une grille de nickel argenté recouverte de carbone platiné,
- un compartiment cathodique (11) constitué d'un corps de cellule. Le gaz humidifié contenant de l'oxygène est alimenté par le bas de la cellule (12) et ressort en partie haute (13) dans une colonne d'eau non représentée sur la figure 1 qui fixe la pression de travail. La soude est soutirée en (14) directement au titre voulue dans le bas de la cellule.

**[0027]** Un capillaire placé entre le joint cathodique et la membrane (non représenté sur la figure 1 permet de prélever de la soude entre la membrane et la cathode afin de mesurer sa concentration. Le chlore sort en (15).

**[0028]** On introduit une solution aqueuse de NaCl dans le compartiment anodique (1) par (3) à une concentration pondérale en NaCl telle que définie précé-

demment et du gaz humidifié contenant de l'oxygène dans le compartiment cathodique (11) par (12) ; l'eau humidifiant le gaz contenant de l'oxygène étant sous forme de vapeur d'eau.

[0029] Il n'y a ni ajout d'eau liquide, ni circulation de soude, dans le dispositif décrit ci-dessus.

[0030] Selon la présente invention, la température de l'électrolyse est réglée vers 80-90°C, la température du compartiment cathodique pouvant être supérieure à la température du compartiment anodique.

[0031] Lorsque l'on applique une densité de courant aux électrodes, du chlore provenant de l'électrolyse de la solution aqueuse de NaCl se dégage dans le compartiment anodique et est évacué via (4) et (15), les ions hydroxydes, formés par réduction de l'oxygène forment avec les cations alcalins circulant à travers la membrane, de la soude.

[0032] Selon la présente invention, on opère avantageusement avec un débit d'oxygène qui est supérieur à la consommation de la cathode. La température de l'eau dans laquelle barbote le gaz contenant de l'oxygène peut être augmentée ou diminuée, de même que le débit de gaz humidifié contenant de l'oxygène pour ajuster le titre de la soude en sortie (14) de la cellule.

[0033] Les exemples qui suivent illustrent l'invention.

[0034] On utilise la cellule d'électrolyse de solution aqueuse de chlorure de sodium tel que représentée sur la figure 1.

[0035] L'électrolyse est réalisée avec une source d'énergie qui est reliée à l'anode (+) et à la cathode (-) de la cellule de façon à appliquer à la cellule une densité de courant  $i$  de 3 à 4 k A/m<sup>2</sup>.

[0036] L'anode (8) est constituée par un substrat en titane revêtu d'oxyde de ruthénium RuO<sub>2</sub>.

[0037] La cathode (10) est constituée par du carbone platiné mis en forme avec du PTFE sur une grille de nickel argenté. (10 % de platine sur le carbone ; 0,56 mg de Pt par cm<sup>2</sup>).

[0038] Cette cathode est commercialisée par la Société E-TEK, Inc.

[0039] La membrane changeuse de cations (9) est une membrane Nafion N966, produite par la Société du Pont de Nemours.

[0040] Le gaz utilisé est de l'oxygène pur.

#### EXEMPLE 1 (non conforme à l'invention)

[0041] UTILISATION DANS LES CONDITIONS CLASSIQUES D'UNE CELLULE D'ELECTROLYSE CHLORE-SOUDE

Conditions opératoires :

[0042] Membrane Nafion® N966 ; anode substrat de titane recouvert de RuO<sub>2</sub>.

[0043] Température anodique = Température cathodique = 80°C.

[0044] Densité de courant  $i$  = 3 kA/m<sup>2</sup>.

[0045] L'oxygène est humidifié par barbotage dans de l'eau à 80°C avant son entrée dans la cellule. Son débit est de 5 l/h.

[0046] La teneur volumique en vapeur d'eau de l'oxygène humidifié est d'environ 55 %.

[0047] Concentration pondérale en NaCl dans l'anolyte = 220 g/l.

[0048] Concentration pondérale de la soude en sortie de cellule = 30 %.

[0049] Concentration pondérale de la soude entre la membrane et la cathode = 40 %.

[0050] Tension de cellule = 2,2 V.

[0051] Rendement en soude = 93 % (bilan réalisé sur 24 heures de fonctionnement continu).

[0052] On constate que le titre soude en sortie de cellule est correct, mais le rendement est largement inférieur aux valeurs attendues avec ce type de membrane.

#### EXEMPLE 2 (non conforme à l'invention)

APPORT D'EAU EN AUGMENTANT LE DEBIT D'OXYGENE

Conditions opératoires :

[0053] Membrane Nafion® N966 ; anode substrat de titane recouvert de RuO<sub>2</sub>.

[0054] Température anodique = Température cathodique = 80°C.

[0055] Densité de courant  $i$  = 3 kA/m<sup>2</sup>.

[0056] L'oxygène est humidifié par barbotage dans de l'eau à 80°C avant son entrée dans la cellule, son débit est doublé par rapport à l'exemple 1.

[0057] Concentration pondérale en NaCl dans l'anolyte = 220 g/l.

[0058] Concentration pondérale de la soude en sortie de cellule = 28,5 %.

[0059] Concentration pondérale de la soude entre la membrane et la cathode = 39 %.

[0060] Tension de cellule Ecell = 2,2 V.

[0061] Rendement en soude = 93,4 % (bilan réalisé sur 24 heures de fonctionnement continu).

[0062] On constate que le titre soude en sortie de cellule est trop faible, la concentration en soude à l'interface membrane/cathode est inchangée et est élevée, le rendement quasi-identique : l'eau apportée par l'oxygène ne traverse pas la cathode pour diluer la soude à l'interface membrane/cathode, elle ne sert donc qu'à diluer la soude à l'arrière de la cathode.

#### EXEMPLE 3 (conforme à l'invention)

DIMINUTION DE LA CONCENTRATION EN NaCl DANS L'ANOLYTE

Conditions opératoires :

[0063] Membrane Nafion® N966 ; anode substrat de

titane recouvert de  $\text{RuO}_2$ .

**[0064]** Température anodique = Température cathodique =  $80^\circ\text{C}$ .

**[0065]** Densité de courant  $i = 3 \text{ kA/m}^2$ .

**[0066]** L'oxygène est humidifié par barbotage dans de l'eau à  $80^\circ\text{C}$  avant son entrée dans la cellule, le débit d'oxygène est identique à celui de l'exemple 1.

**[0067]** Concentration pondérale en NaCl dans l'anolyte = 190 g/l.

**[0068]** Concentration pondérale de la soude en sortie de cellule = 30 %.

**[0069]** Concentration pondérale de la soude entre la membrane et la cathode = 37,5 %.

**[0070]** Tension de cellule = 2,2 V.

**[0071]** Rendement en soude = 95,9 % (bilan réalisé sur 24 heures de fonctionnement continu).

**[0072]** On constate que le titre soude en sortie de cellule est inchangé, le rendement est nettement supérieur à celui obtenu dans l'exemple 1, la tension de cellule n'est pas perturbée.

#### EXEMPLE 4 (conforme à l'invention)

**[0073]** Les conditions opératoires sont identiques à celles de l'exemple 3, excepté que la concentration pondérale en NaCl dans l'anolyte est de 170 g/l.

**[0074]** Les résultats sont les suivants :

- concentration pondérale de la soude sortie cellule : 32 %,
- concentration pondérale de la soude entre la membrane et la cathode : 35 %,
- rendement en soude : 96 %.

#### Revendications

1. Procédé d'électrolyse d'une solution aqueuse de chlorure de sodium au moyen d'une cellule d'électrolyse à membrane et à cathode à réduction d'oxygène comprenant une membrane échangeuse de cations qui divise la cellule en un compartiment anodique et un compartiment cathodique dans lequel ladite cathode est placée directement contre la membrane échangeuse de cations, ledit compartiment cathodique étant alimenté par un gaz humidifié contenant de l'oxygène, caractérisé en ce que, pour obtenir une concentration pondérale en soude entre la membrane échangeuse de cations et la cathode inférieure à 38,8 %, on utilise une solutions aqueuse de chlorure de sodium (anolyte) ayant une concentration pondérale en chlorure de sodium inférieure à 200 g/l et en ce que l'eau humidifiant le gaz contenant de l'oxygène est sous forme de vapeur d'eau.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la concentration pondérale en chlorure de so-

dium de la solution aqueuse de chlorure de sodium est comprise entre 160 g/l et 190 g/l.

3. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que le gaz est de l'oxygène.
4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que la teneur volumique en vapeur d'eau du gaz humidifié contenant de l'oxygène est comprise entre 10 % et 80 %.
5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que la teneur volumique en vapeur d'eau du gaz humidifié contenant de l'oxygène est comprise entre 20 % et 60 %.
6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que, en outre, la température du compartiment cathodique est supérieure à la température du compartiment anodique.
7. Procédé selon la revendication 6 caractérisé en ce que la température du compartiment cathodique est supérieure de  $5^\circ\text{C}$  à  $20^\circ\text{C}$  à la température du compartiment anodique.
8. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que la température du compartiment cathodique est supérieur de  $10^\circ\text{C}$  à  $15^\circ\text{C}$  à la température du compartiment anodique.

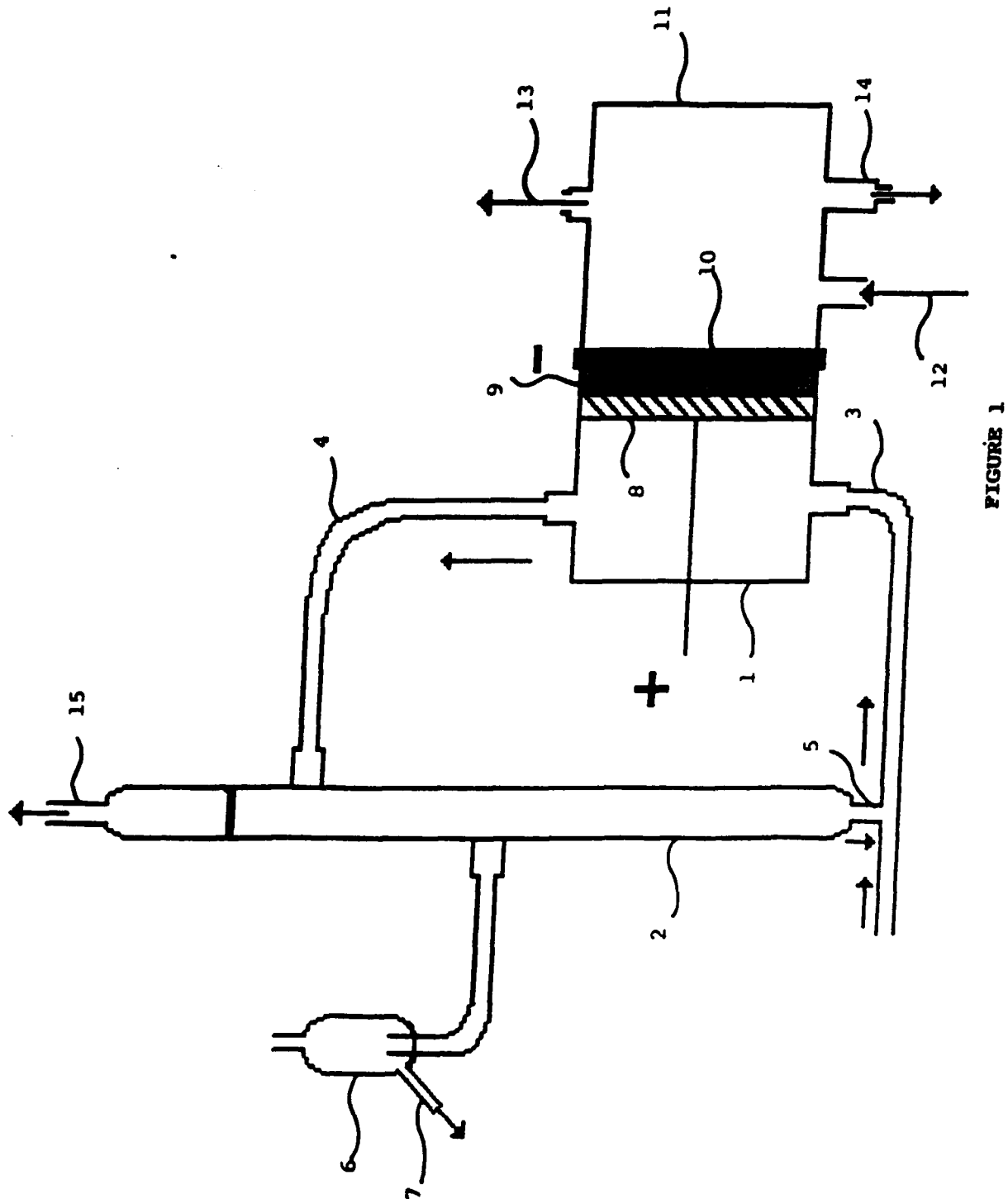


FIGURE 1



Office européen  
des brevets

## RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande  
EP 98 40 2268

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.6)
D,X	EP 0 686 709 A (PERMELEC ELECTRODE LTD) 13 décembre 1995 * colonne 8, ligne 2 - ligne 14 * * colonne 8, ligne 34 - ligne 38 * ---	1-3	C25B1/46
A	DE 196 22 427 A (PERMELEC ELECTRODE LTD) 12 décembre 1996 * colonne 7, ligne 21 - ligne 28 * ---	1	
A	DE 44 38 275 A (PERMELEC ELECTRODE LTD) 11 mai 1995 * colonne 5, ligne 4 - ligne 19 * ---	1	
A	US 4 221 644 A (R. L. LA BARRE) 9 septembre 1980 * colonne 10, ligne 63 - colonne 11, ligne 20 * -----	1	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.6)
			C25B
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche		Date d'achèvement de la recherche	Examineur
LA HAYE		3 décembre 1998	Groseiller, P
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>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</p> <p>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 &amp; : membre de la même famille, document correspondant</p>			

EPO FORM 1503 03.82 (P04C02)