

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :
(A n'utiliser que pour les
commandes de reproduction).

2 493 878

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21) **N° 80 24157**

(54) Procédé pour la production de l'eau oxygénée en milieu alcalin et cellule électrolytique pour la mise en œuvre dudit procédé.

(51) Classification internationale (Int. Cl. 3). C 25 B 1/30, 9/00.

(22) Date de dépôt..... 13 novembre 1980.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée :

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande B.O.P.I. — « Listes » n° 19 du 14-5-1982.

(71) Déposant : Groupement d'intérêt économique dit : GROUPEMENT EUROPEEN DE LA CELLULOSE, résidant en France.

(72) Invention de : Jacques Carles et Alain Canonne.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Cabinet Beau de Loménie,
55, rue d'Amsterdam, 75008 Paris.

L'eau oxygénée est un agent d'oxydation et de blanchiment qui présente l'avantage de ne pas générer de déchets corrosifs ou polluants contrairement à d'autres agents d'oxydation et de blanchiment classiques, par exemple les dérivés du chlore (eau de javel, 5 bioxyde de chlore, etc.). Son action sélective est aisément contrôlable et est ainsi appréciée dans de nombreuses industries où la qualité du produit fini revêt une grande importance, notamment dans le domaine du blanchiment des pâtes à papier.

Cependant, l'eau oxygénée est un réactif relativement 10 cher, ce qui limite son utilisation : ce coût élevé s'explique par le fait que, dans les procédés classiques de production de l'eau oxygénée, celle-ci est purifiée et concentrée en vue de sa commercialisation. Ces opérations ne sont cependant pas nécessaires pour de nombreuses applications ; par exemple, le blanchiment des pâtes 15 à papier est réalisé avec une solution diluée d'eau oxygénée dans un hydroxyde alcalin, généralement la soude.

Dans ce cas, un procédé permettant de produire une solution alcaline d'eau oxygénée serait donc un avantage puisqu'il supprimerait les opérations de dilution d'une solution commerciale 20 concentrée d'eau oxygénée et de mélange de celle-ci avec une solution d'hydroxyde alcalin. Si, de plus, cette production était réalisée sur le lieu d'utilisation, on aurait l'économie du transport et l'assurance d'une sécurité d'approvisionnement.

Par ailleurs, la production de l'eau oxygénée en milieu 25 alcalin par voie électrochimique par réduction de l'oxygène ou de l'air sous pression/en présence d'une solution aqueuse alcaline, sur des cathodes poreuses en charbon, est une technique connue.

Ces cathodes sont généralement constituées de particules de carbone agglomérées ensemble au moyen d'un liant hydrophobe.

Toutefois, ces électrodes présentent deux inconvénients 30 importants :

- une réalisation délicate et
- une longévité relativement réduite, du fait même de leur principe de fonctionnement basé sur un triple contact (gaz-électrolyte- 35 électrode).

La pénétration progressive de la solution alcaline au sein de la structure poreuse, en réduisant la surface active, est à l'origine du vieillissement de l'électrode.

Ces cathodes peuvent également être constituées par un lit fixe de particules de graphite. Ces cathodes présentent rapidement une forte hétérogénéité de potentiels ; de plus, l'électrolyte et l'oxygène doivent être maintenus sous pression, ce qui accroît le coût de réalisation de la cellule et réduit la longévité de la cathode.

10 La présente invention a donc pour objet un procédé pour la production de l'eau oxygénée en milieu alcalin par électroréduction de l'oxygène ou d'un gaz contenant de l'oxygène, en présence d'eau et d'un hydroxyde alcalin, dans une cellule électrolytique comprenant une cathode et une anode permettant de remédier aux inconvénients de
15 la technique antérieure ; selon ce procédé, on fait passer une émulsion d'oxygène, ou d'un gaz en contenant, dans un électrolyte, constitué par une solution aqueuse d'un hydroxyde alcalin, à travers une cathode poreuse constituée par un feutre ou un tissu de carbone ou de graphite, à l'intérieur de ladite cellule, pour former de l'eau oxygénée par
20 réduction de l'oxygène en présence d'eau et d'un hydroxyde alcalin au contact de la cathode, cette cathode étant en outre séparée de l'anode par une membrane séparatrice semi-perméable pour empêcher le contact de l'eau oxygénée formée avec l'anode.

L'invention a également pour objet une cellule d'électrolyse pour la production électrochimique de l'eau oxygénée en solution aqueuse alcaline, par électroréduction de l'oxygène ou d'un gaz contenant de l'oxygène en présence d'eau et d'un hydroxyde alcalin, pour la mise en oeuvre du procédé ci-dessus défini.

La cellule d'électrolyse selon l'invention comporte à cet effet :

- une cathode poreuse en feutre ou tissu de carbone ou de graphite,
- une anode en nickel ou en acier nickelé sous forme de tôle perforée,
- un compartiment cathodique pour loger ladite cathode,
- un compartiment anodique faisant suite audit compartiment cathodique pour loger ladite anode,

- une membrane séparatrice semi-perméable pour séparer le compartiment cathodique du compartiment anodique, et également

- un dispositif pour alimenter le compartiment cathodique avec une émulsion d'oxygène ou de gaz contenant de l'oxygène dans

5 une solution aqueuse d'un hydroxyde alcalin,

- un dispositif pour soutirer l'eau oxygénée en solution aqueuse alcaline formée dudit compartiment cathodique, et

- un dispositif pour alimenter le compartiment anodique avec une solution aqueuse d'un hydroxyde alcalin.

10 Selon un mode de réalisation particulier, le compartiment cathodique est cloisonné par la cathode en deux sous-compartiments, l'un en amont, l'autre en aval de cette cathode, l'alimentation en émulsion d'oxygène se faisant dans le sous-compartiment amont et le soutirage de l'eau oxygénée formée se faisant dans le sous-compartiment aval.

Selon une caractéristique essentielle de l'invention, la cathode est en feutre ou tissu de carbone ou de graphite préalablement soumis à un traitement d'hydrophilisation.

20 Selon une autre caractéristique de l'invention, la membrane séparatrice est constituée par une membrane échangeuse de cations ou par une membrane microporeuse du type hydrophile.

Selon une autre caractéristique encore, la cellule d'électrolyse comporte un circuit pour recycler le contenu du sous-compartiment cathodique aval vers l'alimentation du sous-compartiment cathodique amont en vue d'amener la concentration en eau oxygénée dans ledit sous-compartiment aval au niveau souhaité.

Selon une autre caractéristique également, la cellule d'électrolyse comporte un dispositif pour créer un vortex dans le sous-compartiment cathodique amont, en vue de contraindre l'émulsion à balayer, 30 à débit élevé, la surface de la cathode.

En outre, un ajutage est prévu pour évacuer l'excédent gazeux de l'émulsion dudit sous-compartiment amont et le recycler vers l'alimentation de ce sous-compartiment cathodique amont.

Selon une nouvelle caractéristique, la cellule d'électrolyse comporte un circuit pour évacuer l'oxygène gazeux, formé dans le compartiment anodique, dans une circulation anodique forcée en circuit non fermé.

Selon une autre nouvelle caractéristique, la concentration de la solution aqueuse d'hydroxyde alcalin est maintenue entre 10 0,1 mole/litre et 2,5 moles/litre.

La caractéristique essentielle de l'invention réside dans le fait que la cathode est constituée par un réseau cohérent de fibres de carbone ou de graphite, tel qu'un feutre ou tissu de carbone ou de graphite ; un feutre de graphite présente cependant de meilleures 15 qualités de conduction électrique et une meilleure tenue mécanique qu'un feutre de carbone.

Les feutres ou tissus utilisés ont préférentiellement une épaisseur au moins égale à 2 mm afin d'obtenir une importante surface active. La porosité de ces feutres ou tissus est d'au moins 20 98 %. Il est nécessaire de faire subir à ces feutres et tissus un traitement préalable afin qu'ils puissent être utilisés en tant que cathodes dans des cellules électrolytiques de l'invention.

En effet, ces feutres ou tissus présentent une nette tendance hydrophobe qui interdirait un passage suffisant de l'électrolyte à travers son épaisseur. Il est par conséquent avantageux de 25 les soumettre à un traitement préalable d'hydrophilisation. Celui-ci peut être conduit de deux manières différentes :

- la première méthode de traitement consiste en une immersion du feutre ou tissu dans un alcool inférieur, par exemple de 30 l'éthanol pur, à l'ébullition pendant une durée d'environ deux heures ;
- la seconde méthode de traitement comporte une immersion du feutre ou tissu dans de l'acide sulfochromique à environ 50 %, à chaud, pendant environ 30 secondes à 5 minutes.

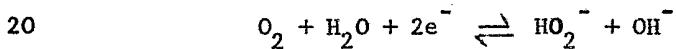
Dans les deux cas, on opère ainsi un dégraissage poussé du 35 feutre ou tissu et une oxydation simultanée des fibres qui permet de créer sur celles-ci des groupements hydrophiles.

Le feutre ou tissu est ensuite, dans un cas comme dans l'autre, lavé et rincé à l'eau, puis utilisé dans l'état comme cathode.

Le traitement d'hydrophilisation a permis de multiplier 5 par un facteur de 2 et même, dans certains cas, par un facteur de 3, les densités de courant cathodiques admissibles, alors que, dans les essais conduits sur des échantillons de feutres ou tissus utilisés sans traitement préalable d'hydrophilisation, les densités de courant maximales mesurées, correspondant à la réduction de l'oxygène en eau 10 oxygénée, se sont situées vers 15 mA/cm^2 seulement.

La cathode ainsi réalisée, pour son utilisation au sein de la cellule, est avantageusement enserrée entre deux collecteurs de charges constitués chacun par une tôle perforée de nickel ou d'acier nickelé, ou tout autre matériau pouvant résister aux effets du milieu 15 au potentiel de travail.

La réaction qui se déroule au contact de la cathode dans le compartiment cathodique est une réduction de l'oxygène (transporté sous forme dissoute par l'électrolyte), en présence d'eau et d'un hydroxyde alcalin, en eau oxygénée :



Par contre, les bulles d'oxygène gazeux non dissous ne peuvent traverser le feutre ou tissu qui fait office de filtre du fait des dimensions réciproques de ces bulles et des pores du feutre ou tissu.

25 Les caractéristiques particulières des électrodes de feutre ou tissu de carbone hydrophilisé les désignent pour remplacer avantageusement les électrodes classiques employées pour réaliser une telle réaction, à savoir soit les électrodes percolantes, soit les électrodes à triple contact, qui présentent des inconvénients importants. Les électrodes percolantes posent des problèmes à plusieurs niveaux : de par leur conception, elles présentent rapidement une forte hétérogénéité de potentiels, ce qui conduit à une diminution 30 du rendement faradique. Par ailleurs, l'électrolyte, pour les traverser, doit être envoyé sous pression, ce qui a pour effet d'accroître le coût de réalisation de la cellule et de nuire sensiblement 35 à la durée de vie de l'électrode. Cette utilisation sous pression ne

permet pas, de surcroît, d'éviter la circulation de l'électrolyte selon des chemins préférentiels. Enfin, l'électrode percolante est désavantagée par une mise en oeuvre assez délicate, par un coût supérieur à celui d'une électrode en feutre ou tissu de carbone. De 5 son côté, l'électrode à triple contact présente elle aussi des inconvénients majeurs : sa réalisation est particulièrement délicate en raison de la tendance du carbone à s'hydrophiliser au fur et à mesure de l'utilisation de l'électrode. Un équilibre extrêmement délicat est à trouver, par traitement au moyen d'un liant à base de 10 "téflon" entre le risque de mouillage rapide et celui d'une trop grande hydrophobation. L'électrode est dans tous les cas sujette à un vieillissement assez rapide qui se manifeste par un mouillage progressif et l'apparition d'un perlage au niveau de la phase gazeuse.

15 Comme feutres ou tissus de carbone, ou de graphite, on peut utiliser, selon la présente invention, notamment les produits commercialisés par la firme "Le Carbone Lorraine" dont les caractéristiques sont groupées dans le tableau suivant.

T A B L E A U I

| | <u>Tissus</u> | TCM 128 carbone | TCM 909 carbone | TCM 285 graphite |
|----|--|----------------------|----------------------|----------------------|
| 20 | diamètre des fils (mm) | 0,2-0,4 | 0,4-0,7 | 0,4-0,5 |
| | épaisseur (mm) | 0,25 | 0,35-0,4 | 0,6-0,7 |
| | résistance prise sur un carré (en Ω) | 1-1,5 | 0,85 | 1,25 |
| 25 | <u>Feutres</u> | RVG 1000 graphite | RVG 2000 graphite | RVG 4000 graphite |
| | diamètre des fibres (μ) | 9 | 9 | 9 |
| | épaisseur (mm) | 1,2 | 3,5 | 9 |
| | résistance prise sur un carré (en Ω) | 1,7 | 1 | 0,2 |

30 Bien entendu, ces exemples ne sont pas limitatifs et d'autres produits analogues, par exemple les produits commercialisés par la firme Union Carbide sous le nom commercial UCAR ou par la firme Toyobo, peuvent également convenir.

Par ailleurs, afin de laisser passer les ions OH⁻, tout en empêchant la migration des ions HO₂⁻ (de l'eau oxygénée) du compartiment cathodique vers le compartiment anodique, et d'éviter ainsi la réaction inverse de destruction de l'eau oxygénée à l'anode, un séparateur est intercalé selon la présente invention entre le compartiment cathodique et le compartiment anodique.

Ce séparateur peut être soit une membrane échangeuse de cations, soit une membrane microporeuse hydrophile.

A titre indicatif, on donne dans le tableau qui suit les 10 valeurs de concentrations en eau oxygénée obtenues avec différentes membranes échangeuses cationiques du commerce, testées pour des concentrations théoriques visées de 10 et 30 g/l.

TABLEAU III

| 15 Membranes (noms commerciaux) | Concentrations théoriques (rendement 100 %) | |
|---------------------------------------|---|-----------------------------------|
| | 10 g/l | 30 g/l |
| | H ₂ O ₂ g/l | H ₂ O ₂ g/l |
| Ionac MC 3470 | 9,2 | 15,7 |
| Nafion 427 | 2,2 | 3,6 |
| Nafion 152 E | 5,6 | 8,2 |
| Nafion 125 | 4,1 | 0,7 |
| Rhône Poulenc OU 2082 | 4,8 | 9,8 |
| Sélénion CVM | 7,1 | 11,5 |

25 A la condition d'offrir une bonne résistance aux agents oxydants et une bonne tenue en milieu alcalin, une membrane cationique permet de maintenir une parfaite séparation des espèces d'ions.

Cependant, une telle membrane 30 peut être le siège d'une réaction d'électrodialyse caractérisée par une variation de pH, celui-ci diminuant dans le compartiment anodique alors qu'il croît dans le compartiment cathodique.

Pour les applications papetières, cette réaction constitue un léger inconvénient puisque la concentration en soude augmentant 35 dans le compartiment cathodique, le rapport pondéral H₂O₂/NaOH (eau oxygénée sur soude) y a tendance à baisser.

Par contre, les membranes microporeuses laissent le libre passage aux ions OH⁻, tout en empêchant une trop grande diffusion des ions HO₂⁻ vers le compartiment anodique, et ne provoquent pas de réaction d'électrodialyse. Cependant, plus la concentration en eau oxygénée dans le compartiment cathodique augmente, et plus les ions HO₂⁻ ont tendance à migrer vers le compartiment anodique. Les résultats obtenus pour une concentration d'environ 20 g/l en eau oxygénée dans le compartiment cathodique n'en sont pas moins particulièrement intéressants, puisque les rendements faradiques restent, pour cette concentration élevée, de l'ordre de 80 %.

Les membranes microporeuses préférentiellement utilisées sont constituées soit par du chlorure de polyvinyle (PVC) fritté, soit par un film microporeux en polypropylène contenant un agent hydrophilisant et ayant une très bonne stabilité chimique en solution alcaline.

Egalement à titre d'exemple, on donne dans le tableau qui suit les valeurs de concentrations en eau oxygénée obtenues avec différentes membranes microporeuses du commerce testées pour des concentrations théoriques visées de 10 et 30 g/l.

20

T A B L E A U I I I

| Membrane microporeuse | Matériau | Concentrations théoriques (rendement 100 %) | |
|--------------------------|---------------|---|-----------------------------------|
| | | 10 g/l | 30 g/l |
| | | H ₂ O ₂ g/l | H ₂ O ₂ g/l |
| "Porvic" | PVC | 5,1 | 7 |
| "Accuma" | PVC | 4,8 | 7,4 |
| "IRCHA" 5A | Polysulfone | 3,2 | 4,7 |
| "Celgard" 3501* | Polypropylène | 8,4 | 14,8 |
| "Celgard" 5511** | Polypropylène | 6,8 | 12 |

*film mouillable à l'eau, perméable à l'air, de porosité 45 %, de dimension de pore 200 Å, commercialisé par CELANESE CORPORATION

**stratifié, mouillable à l'eau, de Celgard 3501 sur un non-tissé de polypropylène commercialisé par CELANESE CORPORATION

Les séparateurs en chlorure de polyvinyle présente la porosité la plus importante, d'où une plus grande surface d'échange entre les deux compartiments anodique et cathodique.

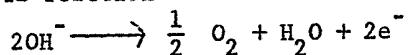
Les dimensions des pores des membranes poreuses de polypropylène commercialisées sont beaucoup plus faibles, comprises entre 5 200 et 400 Å. Cependant, la tension aux bornes d'une cellule équipée de telles membranes demeure à un niveau acceptable, de l'ordre de 2 V pour une densité de courant de 30 mA/cm².

Par ailleurs, selon une autre caractéristique essentielle 10 de l'invention, l'oxygène (ou un gaz en contenant) est alimenté dans le sous-compartiment cathodique amont sous la forme d'une émulsion d'oxygène (ou dudit gaz) dans une solution aqueuse d'un hydroxyde alcalin. Cette émulsion contient à la fois :

- de l'oxygène dissous jusqu'à saturation et qui participe 15 à la réaction de formation d'eau oxygénée,
- et de l'oxygène gazeux dispersé dans l'émulsion et ne participant pas directement à cette réaction sous cette forme, mais formant une réserve d'oxygène se dissolvant dans ladite solution aqueuse au fur et à mesure que l'oxygène dissous est consommé dans 20 la réaction de formation d'eau oxygénée.

Ainsi, l'oxygène intervenant dans la réaction de formation de l'eau oxygénée est de l'oxygène dissous. De ce fait, tous les paramètres agissant favorablement sur la solubilité de l'oxygène dans la solution aqueuse d'hydroxyde alcalin sont intéressants.

25 En particulier, la création d'un vortex dans le sous-compartiment cathodique amont, en vue de contraindre l'émulsion d'oxygène à balayer, à débit élevé, la surface de la cathode, permet à la fois d'augmenter la solubilité de l'oxygène et le débit de fluide. En outre, il est économiquement souhaitable de recycler l'oxygène généré à 30 l'anode suivant la réaction



vers l'alimentation du compartiment cathodique, ce recyclage pouvant couvrir jusqu'à la moitié de la consommation cathodique d'oxygène.

Par ailleurs, la concentration en hydroxyde alcalin de 35 l'électrolyte exerce une double influence : lorsque cette concentration diminue, la solubilité de l'oxygène augmente, ainsi que la cinétique de la réaction de formation d'eau oxygénée, mais, par

contre, la conductibilité de l'électrolyte diminue, et l'augmentation de l'activité de la cathode s'accompagne d'une élévation des chutes ohmiques et par-là de la tension à appliquer aux bornes de la cellule.

Pour concilier vitesse de formation de l'eau oxygénée et 5 coût énergétique du procédé, un intervalle de concentration en hydroxyde alcalin de l'électrolyte de 0,1 à 2,5 moles/litre constitue un compromis valable.

On décrit ci-après un mode de réalisation particulier de la 10 cellule d'électrolyse selon l'invention, en se référant au dessin ci-joint sur lequel la figure unique représente une vue schématique de la cellule d'électrolyse selon l'invention pour la production de l'eau oxygénée en solution alcaline.

Cette cellule d'électrolyse est constituée d'une cuve électrochimique 1 divisée par une membrane séparatrice 2 en 15 - un compartiment cathodique dans lequel est logée une cathode 3, et - un compartiment anodique dans lequel est logée une anode 4.

La cathode 3 partage le compartiment cathodique en deux sous-compartiments cathodiques 5, 6, l'un en amont, l'autre en aval de ladite cathode.

20 L'anode 4 est disposée au voisinage immédiat de la membrane séparatrice 2 dans le compartiment anodique 7.

L'alimentation du sous-compartiment cathodique amont 5 en 25 réactifs est assurée par la conduite d'amenée d'oxygène ou de gaz contenant de l'oxygène 8 et par la conduite d'amenée de solution aqueuse de soude 9 via la conduite 10.

L'eau oxygénée produite dans la réaction d'électroréduction de l'oxygène en présence d'eau et de soude au contact de la cathode s'accumule dans le sous-compartiment cathodique aval 6 et peut être recyclée en partie, en vue de son enrichissement, via les conduites 12, 30 13, la pompe 14 et la conduite 10, vers le sous-compartiment cathodique amont 5, après un nouvel apport en oxygène et en solution de soude, jusqu'à l'obtention de la concentration désirée en eau oxygénée pour le soutirage. L'eau oxygénée à la concentration désirée est soutirée par la conduite 11.

35 De même, l'excès de l'émulsion oxygène-soude aqueuse peut être soutiré du sous-compartiment cathodique 5 par la conduite 15 et recyclé via la conduite 13, la pompe 14, la conduite 10, dans le sous-compar-

timent cathodique amont 5 après un nouvel apport en oxygène et en solution de soude.

Le milieu, contenu dans le compartiment anodique 7 et riche en oxygène gazeux formé au contact de l'anode, est évacué dudit compartiment par la conduite 16, via un circuit anodique forcé sur lequel sont intercalés une pompe 17 et un séparateur 18 ; l'effluent liquide est recyclé par la conduite 19 vers ledit compartiment anodique 7 et l'effluent gazeux par la conduite 20 vers l'alimentation en oxygène 8.

En fonctionnement, la cathode et l'anode étant reliées aux bornes d'une source de courant continu, l'oxygène ou un gaz en contenant, alimenté par la conduite 8, est émulsionné dans la solution aqueuse de soude (par exemple à une concentration de 0,1 à 2,5 mol/l) alimentée par la conduite 9, et l'émulsion obtenue dans la conduite 10 est introduite par la pompe 14 dans le sous-compartiment cathodique 5 en amont de la cathode 3, où un vortex créé à cet effet a pour but de parfaire cette mise en émulsion et d'imposer à celle-ci une circulation rapide à la surface de la cathode 3. La plus grande partie de l'émulsion est contrainte de traverser la cathode, tandis que la conduite 15 permet de contrôler le débit du passage à travers la cathode et d'éliminer le surplus gazeux en évacuant une partie de l'émulsion qui est recyclée par la conduite 13 pour être renvoyée au moyen de la pompe 14 vers le même sous-compartiment 5, après un nouvel apport en oxygène en 8 et en soude en 9.

L'émulsion qui traverse la cathode poreuse 3 en direction du sous-compartiment cathodique aval 6 subit, au contact de la cathode, une réaction de réduction électrochimique de l'oxygène qu'elle contient, avec formation d'eau oxygénée dans le milieu électrolytique.

Dans le sous-compartiment cathodique aval 6, le milieu s'enrichit en eau oxygénée au cours de l'électrolyse ; il est recyclé vers le sous-compartiment amont 5 par la conduite 12 jusqu'à l'obtention, dans ce circuit, de la concentration désirée en eau oxygénée, pour le soutirage par la conduite 11.

Le milieu qui circule dans le compartiment anodique 7 et à travers le circuit anodique 16 animé par la pompe 17 est une solution de soude de même nature que celle dans laquelle est réalisée l'émulsion d'oxygène introduite dans le sous-compartiment cathodique 5, c'est-à-dire à une concentration d'environ 0,1 à 2,5 moles/litre.

Dans le compartiment anodique 7, au contact de l'anode 4, la réaction d'électrolyse provoque la formation d'oxygène gazeux, lequel est séparé dans le circuit anodique, en 18, pour être éventuellement renvoyé en 8 sur l'alimentation en oxygène de la cellule.

5 Les exemples non limitatifs qui suivent sont donnés pour illustrer l'invention.

Exemple 1. Une cellule électrochimique, telle que décrite ci-dessus et représentée à la figure unique du dessin, est équipée d'une cathode 10 en feutre de graphite (RGV 2000) de 3,5 mm d'épaisseur et dont les fibres ont 9 µm de diamètre, ayant subi un traitement d'hydrophilesation par immersion à chaud dans une solution sulfochromique à 50%. Ce feutre est enserré dans deux collecteurs constitués par des plaques perforées en nickel.

15 La membrane séparatrice est une membrane de polypropylène microporeuse (Celgard 5511). L'anode est une tôle de nickel perforée.

Le débit d'émulsion d'oxygène est de 3 l/min/dm². Les conditions de température et de pression sont normales.

Les résultats obtenus avec diverses combinaisons de marche 20 sont donnés dans le tableau ci-dessous.

T A B L E A U I V

| | Concentration NaOH, g/l | 20 → | 20 → | 30 → | |
|----|--|-----------------|------------------|-----------------|--|
| 25 | Concentration H ₂ O ₂ , g/l (en régime) | 10 → | 14 → | 15 → | |
| | Rapport H ₂ O ₂ /NaOH | 0,5 → | 0,7 → | 0,5 → | |
| 30 | Densité de courant A/dm ² | 2 4 6 | 2 4 6 | 2 4 6 | |
| | Quantité d'électricité kA/h.kg H ₂ O ₂ | 2,0 2,0 2,0 | 2,3 2,3 2,3 | 2,3 2,3 2,3 | |
| | Tension appliquée V | 1,8 2,4 3,1 | 1,8 2,4 3,1 | 1,6 2,2 2,8 | |
| 35 | Energie kWh/kg H ₂ O ₂ | 3,6 4,8 6,2 | 4,1 5,45 7,0 | 3,6 5,0 6,4 | |
| | Rendement faradique % | 80 80 80 | 70 70 70 | 70 70 70 | |

Les rapports H₂O₂/NaOH obtenus sont particulièrement

40 élevés (0,5 et 0,7) ; les rendements faradiques sont particulièrement intéressants (70 et 80%).

Ces résultats montrent également que des solutions de mêmes concentrations en H_2O_2 et de mêmes concentrations en soude peuvent être obtenues avec des densités de courant différentes à la condition d'ajuster le potentiel au niveau requis pour effectuer la réduction de l'oxygène dans les conditions optimales.

La consommation d'énergie diminue avec la densité de courant mais, en revanche, la surface d'électrode doit alors être augmentée pour passer la quantité d'électricité nécessaire. L'optimum est donc déterminé pour chaque cas particulier en fonction des coûts de l'énergie électrique et des coûts d'investissement.

Par exemple, pour fabriquer de l'eau oxygénée à une concentration de 10 g/l avec un rapport $H_2O_2/NaOH$ de 0,5, le tableau précédent indique :

- qu'il faut fixer la concentration de soude à 20 g/l,
- 15 - qu'il faut fixer la densité de courant, en fonction de la taille de la cellule dont on dispose, à une valeur de 2 ou 4 ou $6 A/dm^2$.

Dès que l'on a fixé la densité de courant par exemple à $4 A/dm^2$, les autres paramètres se trouvent également fixés : tension 2,4 V ; quantité d'électricité 2 kA/h.kg H_2O_2 ; énergie 4,8 kWh/kg H_2O_2 ; rendement faradique 80%.

Exemple 2.

Le régime hydrodynamique caractérisant l'écoulement et l'injection des fluides a une influence prépondérante sur la marche de la cellule comme le montrent les données ci-après. Ce régime a pour effet de contraindre l'émulsion d'oxygène à balayer à débit élevé la surface de la cathode. L'augmentation du débit permet d'augmenter la densité de courant que l'on peut passer à un potentiel donné et plus la densité de courant est élevée plus le rendement électrolytique est grand.

30

T A B L E A U V

| | | |
|----|---|---|
| 35 | $O_2/NaOH$: Emulsion d'oxygène dans la soude jusqu'à saturation Cathode/anode/membrane séparatrice : cf exemple 1 | |
| | Débit émulsion 1 / min/dm ² | Densité de courant admissible à -700 mV/Hg.HgO |
| | 1 3 | 1,25 3 |

On observe que plus le débit est important, plus la densité de courant relevée à potentiel constant est élevée. Ainsi à -700 mV/Hg.HgO, on passe de $1,25 \text{ A/dm}^2$ pour un débit faible (1 l/min) à 3 A/dm^2 pour un débit de l'ordre de 3 l/min.

5 Exemple 3.

La cellule décrite à l'exemple 1 est équipée de différents échantillons d'un même feutre de carbone dont l'un n'est pas hydrophilisé et les autres hydrophilisés, selon deux méthodes différentes. Le traitement d'hydrophilisation permet d'augmenter la densité de courant que l'on peut passer au potentiel de réduction de l'oxygène en H_2O_2 (-700 mV) (en référence à l'électrode au calomel).

T A B L E A U VI

| Hydrophilisation | Densité de courant mA/cm^2 |
|--|--|
| néant | 15 |
| Traitement par un mélange sulfochromique (50%) | 40 |
| Traitement à l'éthanol | 40 |

20 Exemple 4.

L'importance de la membrane séparatrice et les diverses possibilités envisageables sont illustrées par les résultats ci-après :

T A B L E A U VII

| | |
|---|--|
| Oxygène : émulsion dans la soude 40 g/l | |
| Débit fluides : 3 l/mn /dm ² | |
| Cellule/électrodes : cf exemple 1 | |
| Température : 20°C | |
| Densité de courant : 30 mA/cm^2 | |
| Membrane séparatrice | Concentration H_2O_2 (g/l) (C = 10 g/l pour un rendement de 100%) |
| Néant | 0,2 |
| Membrane microporeuse | |
| . hydrophobe (copolymère acrylonitrile/PVC - Acropor ANH) | 6,3 |
| . hydrophile polypropylène (Celgard 3501) | 8,4 |
| Membrane échangeuse (Cationique (IONAC MC 3470)) | 9,2 |

D'après ce tableau, les membranes échangeuses de cations et les membranes microporeuses hydrophiles conduisent à des résultats nettement plus intéressants que les membranes microporeuses hydrophobes.

Exemple 5.

5 Cet exemple est destiné à mettre en évidence l'intérêt du peroxyde d'hydrogène produit selon l'invention et utilisé dès sa fabrication sans addition de stabilisants, contrairement aux peroxydes du commerce. L'exemple d'application choisi est le blanchiment de pâte à papier, selon une séquence C (chloration) P (peroxyde) D (bioxyde de chlore). Le peroxyde est produit selon l'exemple 1 avec un rapport
10 $H_2O_2/NaOH = 0,533$.

T A B L E A U V I I I

| | | | |
|---|--|--|--|
| Pâte : Pâte Kraft de feuillus divers (chêne, hêtre, etc.) pré-traitée à l'oxygène et d'indice Kappa = 10,1. | | | |
| 15 | <u>Blanchiment</u> Stade C (chloration) | % $Cl_2/pâte$: 2,8 température : 40°C durée : 30 min protecteur : 0,1% urée/pâte | |
| 20 | Stade P (peroxyde) | % $NaOH/pâte$: 1,5 température : 50°C durée : 60 min % H_2O_2 : 0,8 | Peroxyde du commerce Peroxyde alcalin selon l'invention |
| 25 | Stade D (bioxyde) % ClO_2 température durée | 1,1 80°C 3 h | 1,0 80°C 3 h |
| 30 | blancheur degré de polymérisation | 89,3 800 | 90,2 800 |

D'après le tableau précédent, le peroxyde d'hydrogène en milieu aqueux alcalin selon l'invention permet d'obtenir une pâte de même qualité (degré de polymérisation = 800) avec même un léger gain 35 de blancheur (90,2 contre 89,3) et une économie de réactif (bioxyde de chlore : 1,0% contre 1,1%) probablement dus au fait que le peroxyde

selon l'invention, non stabilisé, utilisé dès sa production est plus actif que le peroxyde stabilisé du commerce.

Exemple 6 : essais d'endurance

La cellule décrite à l'exemple 1, équipée d'une membrane
5 Celgard K 511 et d'un feutre RVG 2000, a été mise en fonctionnement pendant 3000 heures, la température étant maintenue à 21°C. Toutes les 150 heures, il a été procédé à un relevé du potentiel pris par la cathode et à un prélèvement de l'électrolyte. On constate que la concentration en H_2O_2 est pratiquement constante, en fonction du temps
10 d'utilisation de la cellule, la valeur moyenne est de 16 g/l à une densité de courant de 5 A/dm².

R E V E N D I C A T I O N S

1. Procédé pour la production de l'eau oxygénée en solution aqueuse alcaline par électroréduction de l'oxygène ou d'un gaz contenant de l'oxygène, en présence d'eau et d'un hydroxyde alcalin, dans une cellule électrolytique comprenant une cathode et une anode, caractérisé en ce que l'on fait passer une émulsion d'oxygène ou d'un gaz en contenant dans un électrolyte constitué par une solution aqueuse d'un hydroxyde alcalin, à travers une cathode poreuse constituée par un feutre ou un tissu de carbone ou de graphite, à l'intérieur de ladite cellule, pour former de l'eau oxygénée dans l'électrolyte par réduction de l'oxygène en présence d'eau et d'un hydroxyde alcalin au contact de la cathode, cette cathode étant en outre séparée de l'anode par une membrane séparatrice semi-perméable pour empêcher le contact de l'eau oxygénée formée avec l'anode.
2. Cellule d'électrolyse pour la production électrochimique de l'eau oxygénée en solution aqueuse alcaline, par électroréduction de l'oxygène ou d'un gaz contenant de l'oxygène, en présence d'eau et d'un hydroxyde alcalin, caractérisée en ce qu'elle comporte :
- une cathode poreuse en feutre ou tissu de carbone ou de graphite,
 - une anode en nickel ou en acier nickelé sous forme de tôle perforée,
 - un compartiment cathodique pour loger ladite cathode,
 - un compartiment anodique faisant suite audit compartiment cathodique pour loger ladite anode,
 - une membrane séparatrice semi-perméable pour séparer le compartiment cathodique du compartiment anodique, et également
- 25 - un dispositif pour alimenter le compartiment cathodique avec une émulsion d'oxygène ou de gaz contenant de l'oxygène dans une solution aqueuse d'un hydroxyde alcalin,
- un dispositif pour soutirer l'eau oxygénée en solution aqueuse alcaline formée du compartiment cathodique, et
- 30 - un dispositif pour alimenter le compartiment anodique avec une solution aqueuse d'un hydroxyde alcalin.
3. Cellule d'électrolyse selon la revendication 2, caractérisée en ce que le compartiment cathodique est cloisonné par la cathode en deux sous-compartiments, l'un en amont, l'autre en aval

de cette cathode, l'alimentation en émulsion d'oxygène se faisant dans le sous-compartiment amont et le soutirage de l'eau oxygénée formée se faisant dans le sous-compartiment aval.

4. Cellule d'électrolyse selon la revendication 2 ou 3,
5 caractérisée en ce que la cathode est en feutre ou tissu de carbone ou de graphite préalablement soumis à un traitement d'hydrophilisation.

5. Cellule d'électrolyse selon la revendication 4, caractérisée en ce que ce traitement d'hydrophilisation consiste en une immersion du feutre ou tissu dans un alcool inférieur, notamment
10 l'éthanol pur, à la température d'ébullition de ce dernier, pendant environ 2 heures, suivie d'un lavage et d'un rinçage à l'eau.

6. Cellule d'électrolyse selon la revendication 4, caractérisée en ce que ce traitement d'hydrophilisation consiste en une immersion dans de l'acide sulfochromique à environ 50%, à chaud, pendant environ 30 s. à 5 min, suivie d'un lavage et d'un rinçage à l'eau.

7. Cellule d'électrolyse selon la revendication 2 ou 3, caractérisée en ce que la membrane séparatrice est constituée par une membrane échangeuse de cations ou par une membrane microporeuse du type hydrophile.

20 8. Cellule d'électrolyse selon la revendication 3, caractérisée en ce qu'elle comporte un circuit pour recycler le contenu du sous-compartiment cathodique aval vers l'alimentation du sous-compartiment cathodique amont en vue d'amener la concentration en eau oxygénée dans ledit sous-compartiment aval au niveau souhaité.

25 9. Cellule d'électrolyse selon la revendication 3, caractérisée en ce qu'elle comporte un dispositif pour créer un vortex dans le sous-compartiment cathodique amont, en vue de contraindre l'émulsion à balayer, à débit élevé, la surface de la cathode.

10. Cellule d'électrolyse selon la revendication 3 ou 9,
30 caractérisée en ce qu'un ajutage est prévu pour évacuer l'excédent gazeux de l'émulsion du sous-compartiment cathodique amont et le recycler vers l'alimentation de ce sous-compartiment cathodique amont.

11. Cellule d'électrolyse selon la revendication 3, caractérisée en ce qu'elle comporte un circuit pour évacuer l'oxygène gazeux formé dans le compartiment anodique, dans une circulation anodique forcée en circuit non fermé, avec recyclage de l'effluent gazeux vers l'alimentation du sous-compartiment cathodique amont et recyclage de l'effluent liquide vers ledit compartiment anodique.

12. Cellule d'électrolyse selon la revendication 2 ou 3, caractérisée en ce que la concentration de la solution aqueuse d'hydroxyde alcalin est maintenue entre 0,1 mole/litre et 2,5 moles/litre.

13. Cellule d'électrolyse selon la revendication 2 ou 3 ou 4,
5 caractérisée en ce que la cathode en feutre ou tissu de carbone ou de graphite est maintenue entre deux collecteurs de tôle perforée de nickel ou d'acier nickelé.

