



MINISTRE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

N° 884.964

Classif. Internat.: C25B

Mis en lecture le: 16-12-1980

Le Ministre des Affaires Economiques,

*Vu la loi du 24 mai 1854 sur les brevets d'invention;**Vu la Convention d'Union pour la Protection de la Propriété Industrielle;**Vu le procès-verbal dressé le 28 août 1980 à 15 h. 00**au Service de la Propriété Industrielle ;***ARRÊTE :**

Article 1. — *Il est délivré à la Sté dite : ASAHI KASEI KOGYO
KABUSHIKI KAISHA
2-6, Dojimahama 1-chome, Kita-ku, Osaka-shi, Osaka (Japon)
repr: par les Bureaux Vander Haeghen à Bruxelles*

*un brevet d'invention pour: Procédé d'électrolyse d'une solution d'un
chlorure de métal alcalin*

*qu'elle déclare avoir fait l'objet d'une demande de brevet
déposée au Japon le 15 avril 1980, n° 55-48634.*

Article 2. — *Ce brevet lui est délivré sans examen préalable, à ses risques et
périls, sans garantie soit de la réalité, de la nouveauté ou du mérite de l'invention, soit
de l'exactitude de la description, et sans préjudice du droit des tiers.*

*Au présent arrêté demeurera joint un des doubles de la spécification de l'invention
(mémoire descriptif et éventuellement dessins) signés par l'intéressé et déposés à l'appui
de sa demande de brevet.*

Bruxelles, le 15 septembre 1980.

PAR DÉLÉGATION SPÉCIALE :

Le Directeur

L. SALPETEUR



80-1074
B. 74 012 DS

DESCRIPTION

jointe à une demande de

BREVET BELGE

déposée par la société dite:

ASAHI KASEI KOGYO KABUSHIKI KAISHA

ayant pour objet: Procédé d'électrolyse d'une solution d'un
chlorure de métal alcalin

Qualification proposée: BREVET D'INVENTION

Priorité d'une demande de brevet déposée au Japon le 15
avril 1980 sous le n° 55-48634

00000000

B 74 012

DP/LB

- 2 -

La présente invention concerne un procédé d'électrolyse d'une solution aqueuse d'un chlorure de métal alcalin. De manière plus particulière, la présente invention concerne un procédé pour procéder à l'électrolyse d'un chlorure de métal alcalin, caractérisé en ce que l'on effectue une hydrolyse d'une solution aqueuse d'un chlorure de métal alcalin dans une cellule électrolytique cloisonnée à l'aide d'une membrane échangeuse de cations en une chambre anodique et une chambre cathodique, et en ce que l'on utilise une anode en forme de plaque perforée dans la chambre anodique.

Le procédé d'électrolyse d'une solution aqueuse d'un chlorure de métal alcalin conformément auquel on emploie une membrane échangeuse de cations attire l'attention des spécialistes, parce que ce procédé à membrane échangeuse est intéressant, non seulement par le fait qu'il pallie les divers inconvénients associés aux deux types classiques de procédés d'électrolyse d'une solution aqueuse d'un chlorure de métal alcalin, à savoir le procédé à mercure et le procédé à diaphragme, mais également par le fait qu'il économise de l'énergie. Les caractéristiques remarquables du procédé à membrane échangeuse d'ions résident dans le fait que l'on n'utilise ni mercure ni amiante et que, par conséquent, il n'y a aucun risque de pollution de l'environnement, que la

membrane échangeuse de cations utilisée est capable d'empêcher la solution aqueuse d'un chlorure de métal alcalin de diffuser de la chambre anodique vers la chambre cathodique et, par conséquent, la pureté de l'hydroxyde de métal alcalin produit est élevée et que la cellule électrolytique est totalement divisée à l'aide d'une membrane échangeuse de cations en une chambre anodique et une chambre cathodique, si bien que la pureté du chlore gazeux et de l'hydrogène gazeux produits est élevée.

Cependant, le coût total en énergie, tel que calculé à partir de la puissance électrique et de la vapeur, par exemple, le coût concerné qui prévaut au cours de l'électrolyse d'une solution aqueuse de chlorure de sodium, est inférieur à celui qui intervient lors de la mise en oeuvre du procédé à mercure et du procédé à diaphragme. Cependant, le taux du coût de la puissance électrique dans le coût proportionnellement variable des frais de production totaux est encore élevé et se monte encore à environ 40 % au Japon. En prenant en considération le prix croissant du pétrole dans le futur, la demande de la mise au point d'une nouvelle technique permettant d'abaisser la consommation d'énergie électrique s'amplifie de plus en plus.

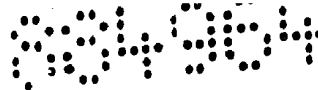
L'anode couramment utilisée pour la mise en oeuvre du procédé d'électrolyse d'une solution aqueuse d'un chlorure de métal alcalin est principalement une anode métallique constituée d'un support métallique en titane



ou analogue et d'un revêtement déposé à la surface du support métallique précité, ledit revêtement étant principalement composé d'un oxyde d'un métal précieux, tel que l'oxyde de ruthénium et analogues. Dans le domaine technique des anodes, il est connu qu'au cours de l'électrolyse d'une solution aqueuse d'un chlorure de métal alcalin, on utilise une anode d'une structure évacuatrice de gaz, afin d'éviter l'élévation d'une tension électrolytique due au masquage du courant provoqué par le corps gazeux engendré à l'anode. Conformément à cette technique connue, on réalise une telle anode d'une structure évacuatrice de gaz de manière que le chlore gazeux engendré à l'anode puisse aisément s'échapper de la chambre anodique derrière l'anode par rapport à la position de la cathode. A titre d'exemples représentatifs d'une telle structure d'anode classiquement utilisée, on peut citer une structure assemblée conformément à laquelle une multiplicité de tiges métalliques rondes ayant chacune un diamètre de 2 à 6 mm sont disposées en parallèle à un intervalle de 1 à 3 mm et une structure métallique expansée produite à partir d'une plaque de métal mince ayant une épaisseur de 1 à 2 mm.

Au cours de l'électrolyse d'une solution aqueuse d'un chlorure de métal alcalin par le procédé à mercure utilisant une anode de la structure évacuatrice de gaz, les caractéristiques structurales de la structure évacuatrice de gaz n'exercent sensiblement aucune influence sur la tension électrolytique, parce que seule est présente une solution aqueuse d'un chlorure de métal

alcalin d'une faible résistance électrique entre l'anode et la cathode, contrairement au procédé selon la présente invention utilisant une membrane échangeuse de cations ayant une résistance électrique relativement élevée. Dans le cas du procédé à diaphragme, le diaphragme d'amiante est pressé contre la cathode. Au surplus, le diaphragme d'amiante ne possède pas de perméabilité sélective vis-à-vis des ions, à la différence de la membrane échangeuse de cations et, cependant, il ne se forme pas de couche dessalée de résistance électrique élevée entre l'anode et le diaphragme d'amiante. Pour les raisons précitées, également dans le cas du procédé à diaphragme, les caractéristiques structurales de l'anode n'exercent sensiblement aucune influence sur la tension électrolytique. Au surplus, lors de la mise en oeuvre du procédé à diaphragme, on utilise généralement une densité de courant aussi faible que 20 A/dm^2 . En outre, lors de la mise en oeuvre du procédé à diaphragme, on utilise généralement, comme structure d'anode, la structure dite en métal expansé plutôt que la structure perforée produite en trouant une plaque mince possédant une épaisseur de 1 à 3 mm, parce que la structure expansée peut être produite à un faible coût en raison de la réduction de la quantité de matière de support en titane nécessaire. En pratique industrielle, on utilise habituellement une anode en métal expansé qui est produite en formant des découpes d'une longueur de 10 à 30 mm dans



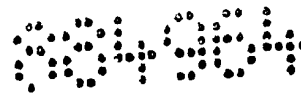
une plaque en titane d'une épaisseur de 1 à 2 mm, cette opération étant suivie d'une expansion de 1,5 à 3 fois.

A la différence des deux procédés classiques sus-mentionnés, lors de la mise en oeuvre du procédé à échange ionique, en raison de la sélectivité de la membrane échangeuse de cations vis-à-vis des cations, l'indice de transport des cations dans la membrane échangeuse de cations est supérieur à celui dans la solution électrolytique présente dans la chambre anodique. Pour cette raison, il se forme une couche ~~dessalée~~ par-dessus la face de la membrane échangeuse de cations du côté de l'anode. La couche ~~dessalée~~ possède une résistance électrique extrêmement élevée. Par conséquent, ainsi que le propose la demande de brevet japonais mise à la disposition du public N° 68 477/1976, on effectue l'électrolyse cependant que l'on maintient la pression interne dans la chambre cathodique à une valeur plus élevée que celle qui règne dans la chambre anodique, de manière à réduire ainsi l'espace entre l'anode et la membrane échangeuse de cations. La réduction de l'espace entre l'anode et la membrane échangeuse de cations ne sert pas seulement à abaisser la tension électrolytique par suite de l'effet de ladite réduction elle-même, mais sert également à forcer continuellement l'agitation de la couche ~~dessalée~~ sous l'effet du chlore gazeux engendré à l'anode, si bien que l'épaisseur de ladite couche ~~dessalée~~ peut être extrêmement

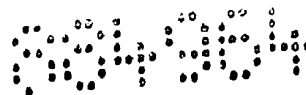


réduite, conduisant à un plus fort abaissement encore de la tension électrolytique. Cependant, au cours du procédé à échange ionique, n'est toujours pas résolu le problème conformément auquel la répartition du courant dans la membrane échangeuse de cations tend fréquemment à ne pas être uniforme, si bien que l'élévation occasionnelle de la tension électrolytique et la détérioration de la membrane échangeuse de cations pendant une courte période ne peuvent s'éviter.

Dans le but de mettre au point un nouveau procédé permettant d'obvier aux désavantages susmentionnés, les inventeurs de la présente invention ont procédé à des recherches intensives et étendues. De manière plus spécifique, la demanderesse a découvert que le procédé d'échange ionique pouvait s'effectuer par l'addition d'une faible quantité d'ions de l'isotope radioactif Ca^{45} à la solution électrolytique présente dans la chambre anodique pour déterminer la répartition des ions Ca^{45} dans la membrane échangeuse de cations au moment où les ions Ca^{45} passent à travers la membrane échangeuse de cations, en même temps que les ions du métal alcalin. On a par la suite découvert que non seulement la répartition des ions Ca^{45} dans la membrane échangeuse d'ions, c'est-à-dire la répartition du courant dans la membrane échangeuse d'ions, mais également la tension électrolytique variaient largement, dépendant fortement de la structure de l'anode. On a également



découvert que lorsque l'on utilisait une anode possédant à sa surface des parties convexes ou concaves, comme c'était le cas de l'anode métallique expansée classique, uniquement les parties convexes de l'anode étaient en contact avec la membrane échangeuse de cations et, par conséquent, le courant était amené à s'écouler de manière concentrée seulement dans les parties de la membrane échangeuse de cations qui correspondaient aux parties convexes de l'anode. Par conséquent, la répartition du courant dans la membrane échangeuse de cations devient non uniforme, conduisant non seulement à une élévation de la tension électrolytique, mais également à une accélération de la détérioration de la membrane échangeuse de cations. Afin d'obvier à ces inconvénients, il est avantageux d'utiliser une anode du type plat. Cependant, avec l'anode du type plat simple, il est impossible d'évacuer le chlore gazeux engendré à l'anode de la chambre anodique derrière l'anode par rapport à la position de la cathode, ce qui conduit à une élévation de la tension électrolytique. Par conséquent, on a découvert que, lors de la mise en oeuvre du procédé d'échange ionique, une anode du type plaque perforée était efficace pour obvier à tous les inconvénients mentionnés plus haut. La présente invention est donc fondée sur cette découverte.



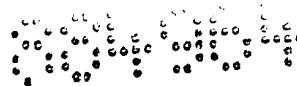
Par conséquent, la présente invention a pour objet principal un procédé d'électrolyse d'une solution aqueuse d'un chlorure de métal alcalin dans une cellule électrolytique cloisonnée à l'aide d'une membrane échangeuse de cations en une chambre anodique et une chambre cathodique, qui permet une répartition de courant extrêmement uniforme dans la membrane échangeuse de cations, de manière à éviter ainsi non seulement l'élévation de la tension électrolytique, mais également à prolonger la durée de vie de la membrane échangeuse de cations.

La présente invention a également pour objet un procédé du type décrit ci-dessus que l'on puisse mettre en oeuvre pour un faible coût.

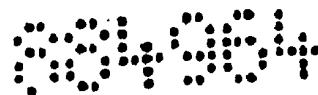
Les objets caractéristiques et avantages précités de la présente invention apparaîtront plus clairement aux spécialistes de la technique à la lecture de la description détaillée qui suit faite en référence au dessin ci-annexé, dont la figure unique représente un graphique donnant la relation qui existe entre le total des longueurs circonférentielles ou périphériques des ouvertures de l'anode en forme de plaque perforée utilisée lors de la mise en oeuvre du procédé selon la présente invention, lesquelles longueurs apparaissent en m/dm^2 sur l'axe des abscisses, et la différence de chute de tension à la membrane échangeuse de cations, apparaissant en volts (V) sur l'axe des ordonnées.

La présente invention a donc essentiellement pour objet un procédé pour l'électrolyse d'une solution aqueuse d'un chlorure de métal alcalin, caractérisé en ce que l'on réalise l'électrolyse dans une cellule électrolytique cloisonnée par l'intermédiaire d'une membrane échangeuse de cations en une chambre anodique et une chambre cathodique, en utilisant une anode du type plaque perforée dans la chambre anodique.

Aux fins de la présente invention, l'expression "plaque perforée" s'utilise pour définir une plaque comportant des ouvertures ayant une forme de cercle, d'ellipse, de carré, de rectangle, de triangle, de losange, de croix et analogues. Une plaque telle que produite en soumettant un métal expansé comportant des parties convexes et concaves à une pression pour lui conférer une forme plane, entre également dans la définition de la plaque perforée à utiliser pour la mise en oeuvre du procédé suivant l'invention. L'essence de la présente invention réside dans le fait que lors de la mise en oeuvre du procédé dit à échange ionique, on utilise l'anode en forme de plaque perforée en combinaison avec la membrane échangeuse de cations, de façon que l'on obvie efficacement aux inconvénients inhérents à l'emploi de la membrane échangeuse de cations, sans pour autant sacrifier l'un quelconque des énormes avantages dont on bénéficie par l'emploi de la membrane échangeuse de cations.



Avec l'anode en forme de plaque perforée utilisée en vue de la mise en oeuvre du procédé selon l'invention, l'élimination du chlore gazeux et la fourniture des ions de métal alcalin à l'interface entre l'anode et la membrane échangeuse de cations, se produit des plus aisément au voisinage de la circonférence de l'ouverture et, par conséquent, le courant passe également des plus aisément au voisinage de la circonférence de l'ouverture de la plaque perforée. Pour cette raison, il est préférable que le total des longueurs circonférentielles ou périphériques des ouvertures soit grand. L'expression "total des longueurs circonférentielles ou périphériques des ouvertures" fréquemment utilisée dans le présent mémoire se définit comme étant la valeur obtenue en divisant le total des longueurs circonférentielles ou périphériques des ouvertures formées dans l'anode en forme de plaque perforée à sa partie opposée à la membrane échangeuse de cations, par la surface totale de ladite partie comprenant les surfaces des ouvertures et cette valeur s'exprime en m/dm^2 . L'expression "taux d'ouverture" a la même signification que celle généralement utilisée et désigne la proportion de la surface totale des ouvertures de l'anode en forme de plaque perforée à sa partie opposée à la membrane échangeuse de cations, par rapport à la surface totale



de ladite partie, y compris la surface totale des ouvertures.

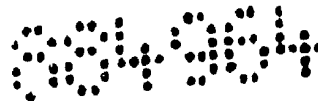
En se référant plus particulièrement à la figure annexée au présent mémoire, on voit que l'axe des abscisses représente le total des longueurs circonférentielles ou périphériques des ouvertures formées dans l'anode en forme de plaque perforée et que l'axe des ordonnées représente la différence de chute de tension en volts (V) à la membrane échangeuse de cations, à savoir, la valeur obtenue en soustrayant la chute de tension à la membrane échangeuse de cations au moment où l'anode en métal expansé est utilisée, de la chute de tension à la membrane échangeuse de cations au moment où l'anode en forme de plaque perforée est utilisée. Au cours des expériences réalisées pour préparer le graphique représenté sur le dessin, la membrane échangeuse de cations était un produit stratifié à deux couches d'un polymère possédant un équivalent-poids de 1090 et possédant un tissu tissé de teflon (marque de fabrique enregistrée) noyé dans ce polymère et d'un polymère possédant un équivalent-poids de 1350. Le polymère possédant un équivalent-poids de 1350 avait, seulement dans sa couche surfacique, des groupes acide carboxylique, tandis que l'intérieur du polymère possédait des groupes acide sulfonique. Le polymère possédant un équivalent-poids de 1090 ne contenait que des groupes acide sulfonique. L'équivalent-poids



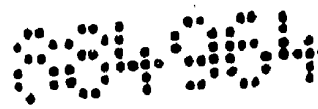
est le poids du polymère sec, exprimé en grammes, qui contient un équivalent de groupes échangeurs d'ions. On a préparé l'anode en métal expansé à partir d'une plaque mince d'une épaisseur de 1,5 mm et elle possédait un axe court de 7 mm et un axe long de 12,7 mm. Dans la chambre anodique, on a introduit une solution aqueuse de chlorure de sodium 3 N possédant une valeur de pH de 2. Dans la chambre cathodique, on a introduit une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium 5 N. On a pratiqué l'électrolyse à une densité de courant de 50 A/dm² et à 90°C. Par rapport aux expériences susmentionnées, on peut se référer aux exemples 2 à 8 et à l'exemple comparatif 2 qui sera donné plus tard.

Pendant la mesure de la tension de la cellule électrolytique, on a procédé à la mesure de la chute de tension dans chaque partie de la cellule électrolytique à l'aide d'un capillaire de Luggin. Le potentiel de l'anode en forme de plaque perforée utilisée pour la mise en oeuvre du procédé conforme à la présente invention était sensiblement le même que celui de l'anode en métal expansé. Par conséquent, il se confirma que la différence de la tension de la cellule électrolytique n'était due qu'à la différence de la chute de tension dans la membrane échangeuse de cations.

Ainsi qu'il ressort de la figure 1, au fur et à mesure de l'accroissement du total des longueurs circonférencielles ou périphériques des ouvertures, la



chute de tension à la membrane échangeuse de cations diminue. Lorsque le total des longueurs circonférencielles ou périphériques des ouvertures de l'anode en forme de plaque perforée est de 3 m/dm^2 ou plus, la chute de tension à la membrane échangeuse de cations au moment où l'on utilise l'anode en forme de plaque perforée devient plus faible que celle au moment où l'on utilise l'anode en métal expansé. Lorsque le total des longueurs circonférencielles ou périphériques des ouvertures de l'anode en forme de plaque perforée est de 4 m/dm^2 et davantage, même si le total des longueurs circonférencielles ou périphériques des ouvertures s'accroît, la chute de tension à la membrane échangeuse de cations ne change pratiquement plus. Mais, dans ce cas, on observe une légère diminution de la chute de tension. Cependant, dans ce cas, en comparaison de la chute de tension à la membrane échangeuse de cations au moment où l'on utilise l'anode en métal expansé, la chute de tension à la membrane échangeuse de cations au moment où l'on utilise l'anode en forme de plaque perforée, diminue d'une différence aussi importante que 0,15 ou 0,2 V. Ce fait montre clairement que la distribution de courant dans la membrane échangeuse de cation devient uniforme et que, par conséquent, la chute de tension à la membrane échangeuse de cations



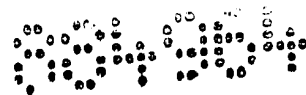
diminue, diminuant ainsi aussi la tension de la cellule électrolytique. Pour accroître le total des longueurs circonférencielles ou périphériques des ouvertures, il est préférable que de nombreuses ouvertures possédant chacune une faible surface soient formées dans l'anode en forme de plaque perforée. Cependant, lorsque le total des longueurs circonférencielles ou périphériques des ouvertures est supérieur à 20 m/dm^2 , l'anode en forme de plaque perforée perd non seulement de la résistance mécanique, mais l'usinage pour obtenir une telle importante valeur du total des longueurs circonférencielles ou périphériques des ouvertures est difficile à réaliser, ce qui entraîne des désavantages pratiques.

Pour rendre possible une opération électrolytique stable en éliminant le chlore gazeux de la chambre cathodique derrière l'anode par rapport à la position de la cathode, le taux d'ouverture de l'anode en forme de plaque perforée peut être de 10 % et plus, de préférence de 15 % et plus. D'autre part, un taux d'ouverture trop élevé de l'anode en forme de plaque perforée tend à accroître les parties de la membrane échangeuse de cations qui sont opposées aux ouvertures et dans lesquelles le courant ne s'écoule pas, ce qui a par conséquent pour effet d'atténuer les avantages de la présente invention. Pour cette raison, le taux d'ouverture peut être de 70 % et moins, de préférence de



60 % et moins. En d'autres termes, le taux d'ouverture peut être de 10 à 70 %, de préférence de 15 à 60 %. Aussi longtemps que le taux d'ouverture de la plaque perforée se situe dans les limites susmentionnées, la chute de tension à la membrane échangeuse de cations dépend en grande partie du total des longueurs circonférencielles ou périphériques des ouvertures, bien qu'il dépende également quelque peu du taux d'ouverture.

La plaque perforée est produite, dans l'ensemble, en soumettant une plaque à un découpage à l'emporte-pièce. On peut aussi produire la plaque perforée en soumettant un métal expansé qui a été préparé à partir d'une plaque à une pression, de manière à lui conférer une forme plane. En ce qui concerne la forme de l'ouverture, on peut choisir n'importe quelle forme, pour autant que le total voulu des longueurs circonférencielles ou périphériques des ouvertures puisse être obtenu et que l'usinage à l'emporte-pièce pour former la forme en question puisse s'effectuer aisément. Dans le cas d'ouvertures ayant une forme circulaire qui peuvent être aisément obtenues par découpage à l'emporte-pièce, l'agencement préféré est tel que les centres des ouvertures soient disposés aux sommets de triangles équilatéraux, à savoir selon une configuration en zig-zag à 60° ou que les centres des ouvertures soient disposés au sommet de triangles-rectangles, à savoir en une



configuration en zig-zag à 45° . Pour accroître le total des longueurs circonférencielles ou périphériques des ouvertures, il est préférable que chaque ouverture possède un faible diamètre. Le diamètre d'ouverture peut varier de 0,5 à 6 mm, de préférence de 1 à 5 mm. Au surplus, pour diminuer la tension électrolytique, il est efficace de rendre rugueuse la surface de l'anode logée au voisinage de la membrane échangeuse de cations par sablage, attaque chimique, rainurage mécanique et analogues.

La plaque perforée peut avoir une épaisseur telle qu'elle lui confère une résistance mécanique suffisante pour ne pas se déformer de manière trop importante lorsque la membrane échangeuse de cations est pressée contre l'anode en forme de plaque perforée. L'épaisseur appropriée de la plaque perforée peut varier de 0,8 à 3 mm.

La matière formant le support de la plaque perforée peut être n'importe laquelle de celles habituellement utilisées comme matière anodique pour l'électrolyse de la solution aqueuse d'un chlorure de métal alcalin. A titre d'exemples illustratifs de la matière constituant le support, on peut citer le titane, le zirconium, le tantale, le niobium et leurs alliages. Comme matière de revêtement active pour l'anode, on peut employer des matières de revêtement principalement composées d'un oxyde de métal précieux, tel que l'oxyde de ruthénium. Au surplus, pour réduire l'espacement entre la membrane

échangeuse de cations et l'anode dans une mesure aussi faible que possible et pour amener le chlore gazeux engendré à l'anode à être vigoureusement agité à l'interface entre la membrane échangeuse de cations et l'anode, de manière à pouvoir réduire l'épaisseur de la couche désalée, il est préférable que la pression interne de la chambre cathodique soit maintenue à un niveau supérieur à celle de la chambre anodique. Afin que la pression ne soit pas localement inversée, même s'il se produit une petite variation de pression en raison de la formation du gaz, il est préférable de maintenir la pression interne de la chambre cathodique à un niveau de 0,2 m et plus, cette valeur étant estimée en hauteur de colonne d'eau, au-dessus du niveau de la pression qui règne dans la chambre anodique. Cependant, d'autre part, une pression interne trop élevée dans la chambre cathodique tend éventuellement à rompre l'anode et la membrane échangeuse de cations et, par conséquent, la différence de pression est, de préférence, de 5 m et moins, en s'exprimant en hauteur de colonne d'eau.

A titre de cellule électrolytique, on peut, de préférence, utiliser une cellule dans laquelle des espacements sont prévus derrière l'anode et la cathode, respectivement de telle manière que le gaz engendré puisse aisément s'échapper (voir, par exemple, la demande de brevet japonais mise à la disposition du public

N° 68 477/1976). Comme matière pour la cathode, on peut utiliser du fer, de l'acier inoxydable ou du nickel, portant ou non un revêtement d'une substance à faible surtension d'hydrogène.

Le type de membrane échangeuse de cations à utiliser pour la mise en oeuvre du procédé selon la présente invention n'est pas critique. On peut utiliser les membranes échangeuses de cations qui sont généralement employées pour l'électrolyse d'une solution aqueuse d'un chlorure de métal alcalin. Comme groupes échangeurs d'ions, on peut mentionner ceux du type acide sulfonique, ceux du type acide carboxylique et ceux du type amide d'acide sulfonique. N'importe lesquels d'entre eux peuvent être employés sans restriction, mais on utilise des plus avantageusement ceux du type acide carboxylique qui possèdent un indice de transport excellent des ions de métaux alcalins et ceux d'un type combiné acide carboxylique et acide sulfonique. Dans ce dernier cas, il est préférable de disposer la membrane échangeuse de cations d'une manière telle que le côté sur lequel les groupes acide sulfonique sont présents soient opposés à l'anode, tandis que le côté sur lequel les groupes acide carboxylique sont présents, soient opposés à la cathode. Comme résine de base, les résines de type fluorocarboné sont excellentes du point de vue de la résistance au chlore. Au surplus, aux fins de renforcement de la membrane échangeuse de cations, la membrane



peut être pourvue d'un dossier d'un tissu, d'une toile et analogues.

Aux fins de mise en oeuvre de l'électrolyse conforme au procédé suivant la présente invention, on peut faire varier la densité du courant entre de larges limites et, plus particulièrement, de 1 à 100 A/dm². La concentration d'une solution aqueuse d'un chlorure de métal alcalin dans la chambre anodique peut varier largement entre 100 et 300 g/litre. Une concentration trop faible conduit à divers désavantages, comme une élévation de la tension électrolytique, un abaissement de l'efficacité du courant et une élévation de la teneur en oxygène gazeux du chlore gazeux. D'autre part, une concentration trop élevée entraîne non seulement un accroissement de la teneur en chlorure de métal alcalin de l'hydroxyde de métal alcalin dans la chambre cathodique, mais abaisse également le taux d'utilisation d'un chlorure de métal alcalin. La plage la plus avantageuse des concentrations en solution aqueuse de chlorure de métal alcalin dans la chambre anodique varie de 140 à 200 g/litre. La valeur du pH de la solution dans la chambre anodique peut fortement varier dans la plage de 1 à 5. La concentration d'une solution aqueuse d'un hydroxyde de métal alcalin peut fortement varier entre les limites de 10 à 45 % en poids.



Comme on l'a décrit, lors de la mise en oeuvre du procédé conforme à la présente invention dans lequel on utilise une anode du type plaque perforée, la tension électrolytique est de 0,15 à 2 V inférieure à celle obtenue lors de la mise en oeuvre du procédé classique au cours duquel on fait appel à un métal expansé comme anode. La différence susmentionnée de tension électrolytique entre le procédé conforme à l'invention et le procédé classique est due uniquement à la différence de la chute de tension à la membrane échangeuse de cations. Comme on l'a décrit précédemment, conformément à la présente invention, l'abaissement d'une tension de cellule électrolytique s'obtient en rendant uniforme la répartition du courant dans la membrane échangeuse de cations par l'utilisation d'une anode du type à plaque perforée.

Au surplus, conformément à la présente invention, on a uniformément et efficacement utilisé la surface totale de la membrane échangeuse de cations, conduisant à une durée de vie prolongée de la membrane échangeuse de cations. Au surplus, l'interface de la membrane échangeuse de cations du côté de l'anode est vigoureusement agitée par l'action du chlore gazeux engendré à l'anode de manière à diminuer l'épaisseur de la couche dessalée et, par conséquent, l'opération électrolytique peut être effectuée de manière stable sans occurrence du phénomène connu sous le nom d'hydrolyse. Les effets



susmentionnés sont tout particulièrement remarquables lorsque l'on réalise l'électrolyse à une densité de courant élevée, tout en maintenant la pression interne de la chambre cathodique à un niveau supérieur à celui de la chambre anodique.

On explicitera davantage la présente invention en se référant aux exemples qui suivent, qui ne font qu'illustrer l'invention sans pour autant la limiter.

EXEMPLE 1

On a préparé une membrane échangeuse de cations. On a copolymérisé du tétrafluoréthylène et du fluorure de perfluoro-3,6-dioxy-4-méthyl-7-octènesulfonyle dans du 1,2-trichloro-1,2,2-trifluoréthane, en utilisant du peroxyde de perfluoropropionyle à titre d'initiateur de polymérisation, à 45°C, tout en maintenant la pression manométrique du tétrafluoréthylène à 5 kg/m². Le polymère ainsi obtenu a été appelé "polymère (1)".

On a répété sensiblement le même mode opératoire que celui décrit ci-dessus, sauf que l'on a maintenu la pression manométrique du tétrafluoréthylène à 3 kg/m². Le copolymère ainsi obtenu a été appelé "polymère (2)".

On a lavé une partie de chacun de ces polymères avec de l'eau et on les a ensuite saponifiées pour finalement mesurer l'équivalent-poids de chaque polymère par titrage de façon à obtenir 1500 pour le polymère (1) et 1110 pour le polymère (2). On a soumis le polymère (1)

et le polymère (2) à un moulage thermique de façon à obtenir un produit stratifié à deux couches où le polymère (1) possédait une épaisseur de 50 μ et où le polymère (2) possédait une épaisseur de 100 μ . On a noyé un tissu tissé de téflon dans le produit stratifié du côté du polymère (2) par un procédé de stratification sous vide et on a ensuite saponifié le produit stratifié de façon à obtenir une membrane échangeuse de cations du type acide sulfonique.

On a soumis une plaque de titane ayant une épaisseur de 1,5 mm à un découpage à l'emporte-pièce de façon à obtenir une plaque perforée dans laquelle des ouvertures circulaires ayant chacune un diamètre de 2 mm étaient disposés selon une configuration en zig-zag à 60° avec un espacement de 3,5 mm. On a revêtu la surface globale d'oxyde de ruthénium, de façon à obtenir une anode du type plaque perforée. Le total des longueurs circonférencielles des ouvertures de l'anode était de 5,9 m/dm². Le taux d'ouverture était de 30 %. A titre de cathode, on a utilisé un métal expansé à base de fer.

La cellule électrolytique avait une surface d'écoulement de courant de 10 cm x 10 cm. Le châssis pour la chambre anodique était réalisé en titane, cependant que le châssis pour la chambre cathodique était réalisé en acier inoxydable. Derrière l'anode et la cathode, opposées l'une à l'autre, on avait réalisé des espacements

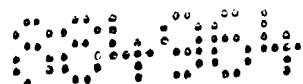


respectifs de 3 cm.

Dans la cellule électrolytique, la membrane échangeuse de cations était disposée de telle manière que le polymère (1) du produit stratifié se trouvait du côté de la cathode. Dans la chambre anodique, on a introduit une solution aqueuse 3 N de chlorure de sodium possédant un pH de 2, tout en introduisant une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium 5 N dans la chambre cathodique. En même temps, tout en maintenant la pression interne de la chambre cathodique à un niveau de 1 m, valeur exprimée en hauteur de colonne d'eau, supérieur à celui de la chambre anodique, on a réalisé l'électrolyse à une densité de courant 50 A/dm^2 et à 90°C . La tension électrolytique était de 3,85 V. La mesure du potentiel de l'anode à l'aide d'un capillaire de Luggin a donné 1,41 V vis-à-vis d'une électrode à hydrogène normale. La chute de tension à la membrane échangeuse de cations était de 1,07 V et stable. L'efficacité ou efficacité du courant était de 82 %. Le phénomène appelé hydrolyse commença à se produire à une densité de courant de 100 A/dm^2 .

EXEMPLE COMPARATIF 1

On a préparé un métal expansé possédant un axe court de 7 mm et un axe long de 12,7 mm à partir d'une plaque en titane. On a revêtu la surface du métal expansé ainsi préparé d'oxyde de ruthénium et on a utilisé

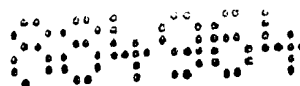


l'ensemble comme anode. En utilisant la même membrane échangeuse de cations que celle décrite à l'exemple 1, on a réalisé l'hydrolyse dans les mêmes conditions que celles mises en oeuvre à l'exemple 1. La tension électrolytique était de 4,05 V. La mesure du potentiel de l'anode a donné 1,41 V vis-à-vis d'une électrode à hydrogène normale. La chute de tension à la membrane échangeuse de cations était de 1,27 V. L'efficacité ou efficacité du courant était de 81,5 %. Le phénomène appelé hydrolyse commença à se produire à une densité de courant de 70 A/dm².

EXEMPLES 2 A 8 ET EXEMPLE COMPARATIF 2

On a préparé une membrane échangeuse de cations de la manière suivante.

D'une manière sensiblement identique à celle décrite à l'exemple 1, on a copolymérisé du tétrafluoréthylène et du fluorure de perfluoro-3,6-dioxy-4-méthyl-7-octène-sulfonyl de façon à obtenir un "polymère (1)" possédant un équivalent-poids de 1350 et un "polymère (2)" possédant un équivalent-poids de 1090. On a soumis le polymère (1) et le polymère (2) à un moulage thermique de façon à obtenir un produit stratifié à deux couches où le polymère (1) possédait une épaisseur de 35 μ et où le polymère (2) possédait une épaisseur de 100 μ . On a noyé un tissu tissé de téflon dans le produit



stratifié du côté du polymère (2') par mise en oeuvre d'un procédé de stratification sous vide et on a ensuite saponifié le produit stratifié de façon à obtenir une membrane échangeuse de cations du type acide sulfonique. On a soumis uniquement la surface du polymère (1') de la membrane à un traitement réducteur pour convertir les groupes acide sulfonique en groupes acide carboxylique (on a appelé la surface traitée "surface (A)").

On a soumis une plaque de titane ayant une épaisseur de 1,0 mm à un découpage à l'emporte-pièce de façon à obtenir une plaque perforée dans laquelle des ouvertures circulaires étaient agencées selon une configuration en zig-zag à 60° avec une variation des autres caractéristiques comme présentées dans le tableau I. La surface globale de la plaque perforée a été revêtue d'oxyde de ruthénium de façon à obtenir une anode du type plaque perforée.

Dans la cellule électrolytique, on a disposé la membrane échangeuse de cations de telle façon que la surface (A) du produit stratifié se trouvât du côté de la cathode. En utilisant la même cellule électrolytique que celle décrite à l'exemple 1, on a procédé à l'électrolyse de la même manière que celle décrite à l'exemple 1 également.

La tension électrolytique et la chute de tension furent mesurées. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau I.

Au surplus, en ce qui concerne une anode du type plaque perforée avec une configuration en zig-zag à 60° dans laquelle, cependant, le total des longueurs circonférentielles des ouvertures était inférieur à 3 m/dm^2 et par rapport à la même anode en métal expansé que celle utilisée à l'exemple comparatif 1, on a effectué les électrolyses à des fins de comparaison. Les résultats obtenus apparaissent également dans le tableau I.

TABLEAU I

Type d'anode	Diamètre des ouvertures x espacement, mm x mm	Total des longueurs circonférentielles, m/dm ²	Taux d'ouverture, %	Tension électrolytique, V	Chute de tension à la membrane échangeuse de cations, V
Exemple 2	plaque perforée en zigzag à 60° 5 x 7	3,7	46	3,92	1,14
Exemple 3	" 3 x 5	4,3	33	3,89	1,11
Exemple 4	" 1,5 x 3	6,0	22	3,88	1,10
Exemple 5	" 3 x 4	6,7	50	3,88	1,10
Exemple 6	" 2 x 3	8,0	40	3,86	1,08
Exemple 7	" 3 x 10	1,1	8	5,50	2,60
Exemple 8	" 7 x 9,5	2,7	49	4,09	1,31
Exemple comparatif 2	métal expansé axe court x axe long 7 x 12,7			4,05	1,27

EXEMPLES 9 A 11 ET EXEMPLE COMPARATIF 3

On a préparé une membrane échangeuse de cations de la manière suivante.

On a copolymérisé du tétrafluoréthylène et du $\text{CF}_2 = \text{CFO}(\text{CF}_2)_3\text{COOCH}_3$ de façon à obtenir un copolymère possédant un équivalent-poids de 650 sous la forme d'une pellicule ayant une épaisseur de 250 μ . On a noyé un tissu tissé de téflon dans la pellicule par un procédé de stratification sous presse thermique et on a ensuite soumis la pellicule à une hydrolyse de façon à obtenir une membrane échangeuse de cations du type acide carboxylique.

On a soumis une plaque en titane possédant une épaisseur de 1,0 mm à une perforation à l'emporte-pièce, de manière à obtenir une plaque perforée dans laquelle étaient agencées des ouvertures circulaires selon une configuration en zig-zag à 45°. De la même manière que celle décrite plus haut, on a obtenu une plaque perforée dans laquelle des ouvertures rectangulaires étaient agencées selon une configuration en treillis. Au surplus, on a obtenu une plaque perforée par pressage au rouleau du même métal expansé que celui mis en oeuvre à l'exemple comparatif 1 en une forme plane. On a revêtu la surface de chacune des plaques perforées sus-mentionnées d'oxyde de ruthénium. On a également utilisé la même anode en métal expansé que celle mise en oeuvre à l'exemple comparatif 1.



En utilisant la membrane échangeuse de cations susmentionnée et les anodes précitées, on a effectué les électrolyses de la même manière que celle décrite à l'exemple 1, dans la même cellule électrolytique que celle décrite à l'exemple 1. Dans les exemples 9 à 11 et l'exemple comparatif 3, la densité du courant était de 20 A/dm^2 . La valeur du pH de la solution aqueuse de chlorure de sodium était de 3 et la concentration de la solution aqueuse d'hydroxyde de sodium était de 13 N.

Les résultats obtenus apparaissent dans le tableau II qui suit.

TABLEAU I:

Type d'anode	Ouvertures, mm	Total des longueurs circonferentielles, m/dm ²	Taux d'ouverture, %	Tension électrolytique, V
Exemple 9	plaque perforée en zig-zag à 45°	diamètre d'ouverture x espacement 2 mm x 4 mm	40	3,62
Exemple 10	plaque perforée à ouvertures rectangulaires	longueur x largeur x espacement 3 mm x 3 mm x 5 mm	44	3,63
Exemple 11	plaque obtenue par compression du métal expansé	axe court x axe long 6,2 mm x 13,2 mm	50	3,68
Exemple comparatif 3	métal expansé	axe court x axe long 7 mm x 12,7 mm		3,75

33484



REVENDICATIONS

1. Procédé d'électrolyse d'une solution aqueuse d'un chlorure de métal alcalin, caractérisé en ce que l'on effectue l'électrolyse dans une cellule électrolytique cloisonnée à l'aide d'une membrane échangeuse de cations en une chambre anodique et une chambre cathodique, en utilisant une anode du type plaque perforée dans la chambre anodique.

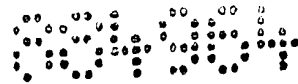
2. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que l'anode en forme de plaque perforée comporte des ouvertures dont le total des longueurs circonférentielles ou périphériques est de 3 m/dm^2 et plus.

3. Procédé suivant la revendication 2, caractérisé en ce que le total desdites longueurs circonférentielles ou périphériques des ouvertures varie de 4 à 20 m/dm^2 .

4. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que l'on effectue l'hydrolyse tout en maintenant la pression interne de la chambre cathodique à un niveau supérieur à celui de la chambre anodique.

5. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que l'anode du type plaque perforée comporte un taux d'ouverture de 10 à 70 %.

6. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que l'anode du type



plaque perforée possède des ouvertures disposées selon une configuration en zig-zag.

7. Procédé suivant la revendication 6, caractérisé en ce que lesdites ouvertures ont chacune indépendamment un diamètre de 1 à 5 mm.

8. Procédé suivant la revendication 4, caractérisé en ce que la pression interne de la chambre cathodique est maintenue à un niveau de 0,2 à 5 m, valeur exprimée en hauteur de colonne d'eau, supérieure à celle de la chambre anodique.

BRUXELLES, le 28 AOUT 1980

P. Pour

Asahi Kasei
Kogyo Kaisha
Kaisha

P. Pour BUREAU VANDER HAEGHEN

NOTE d'INFORMATION
relative à la demande de brevet belge n°
au brevet belge n° 884 964
déposé(e) le 28 août 1980
au nom de ASAHI KASEI KOGYO KABUSHIKI KAISHA
Notre réf. : B 74 012

La demanderesse (Le demandeur) désire faire remarquer que les erreurs ci-après figurent dans le mémoire descriptif déposé à l'appui de la demande de brevet (du brevet) ci-dessus :

	<u>au lieu de</u>	<u>lire</u>
page 15, ligne 17 :	cathodique	anodique
page 16, lignes 3-4 :	à être vigoureusement agité à l'interface	à vigoureusement agiter l'interface
ligne 17 :	à rompre l'anode	à rompre l'électrode
page 21, ligne 4 :	0,15 à 2 V	0,15 à 0,2 V
page 22, ligne 16 :	kg/m ²	kg/cm ²
ligne 20 :	kg/m ²	kg/cm ²

NE PAS PROPRIETE
INDUSTRIELLE ET COMMERCIALE

-1-1981

ENTRÉE

Le soussigné n'ignore pas qu'aucun document joint au dossier d'un brevet d'invention ne peut être de nature à apporter, soit à la description, soit aux dessins, des modifications de fond, et déclare que le contenu de la présente note n'apporte pas de telles modifications et n'a d'autre objet que de signaler une ou plusieurs erreurs matérielles.

Il reconnaît que le contenu de la présente note ne peut avoir pour effet de rendre valable totalement ou partiellement la demande de brevet sous rubrique, si celle-ci ne l'était pas en tout ou en partie en vertu de la législation actuellement en vigueur.

Il autorise l'administration à joindre cette note au dossier du brevet et à en délivrer photocopie.

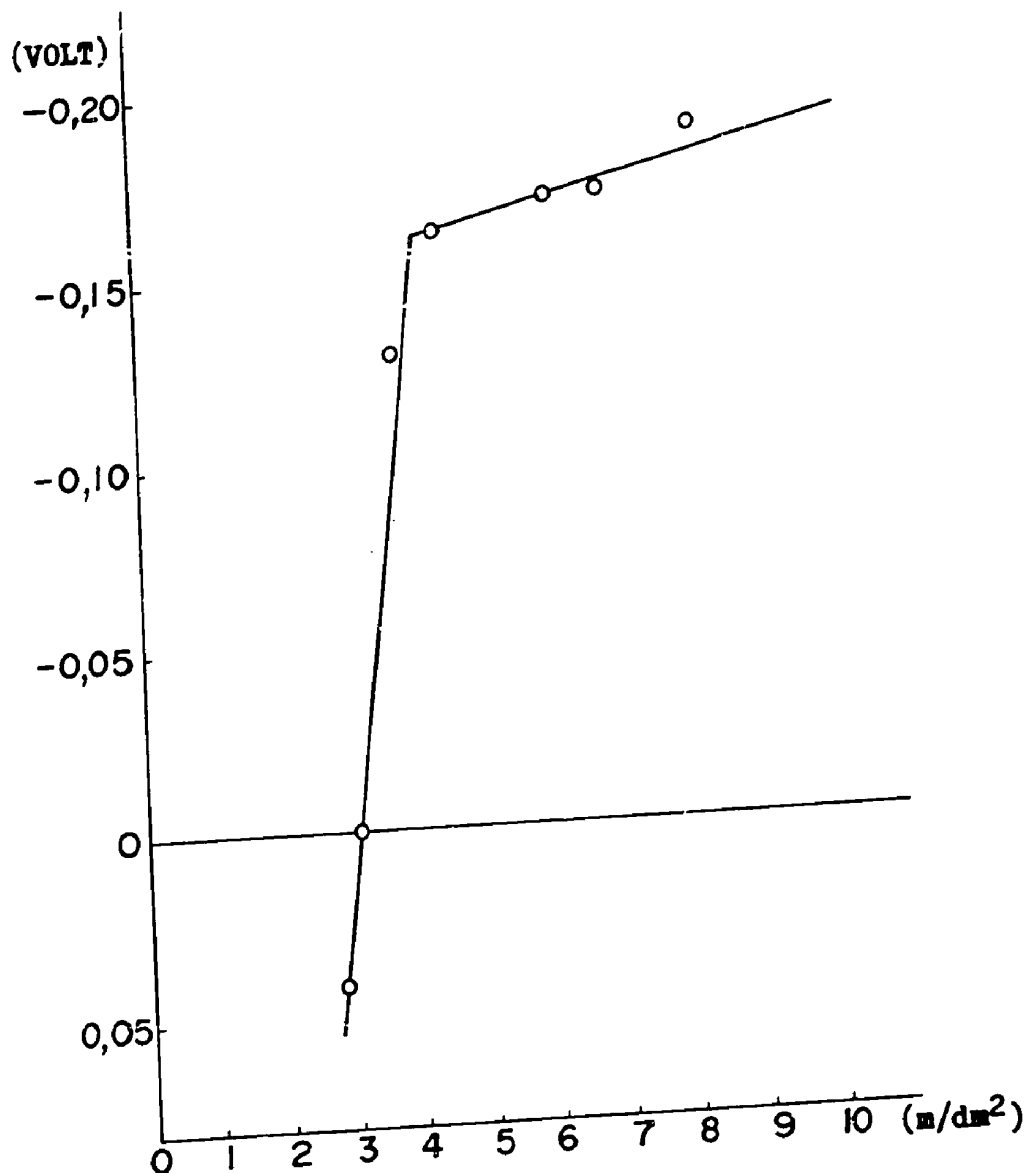
Bruxelles, le 19 janvier 1981

P.Pon. ASAHI KASEI KOGYO
KABUSHIKI KAISHA

NOTE JOINTE AU DOSSIER DU BREVET P.Pon. BUREAU VANDER HAEGHEN

N° 884964 Le 18-02-1981

Isahi Kasei Kogyo Kaisha



BRUXELLES. le 28 AOUT 1960

P. Pour

Isahi Kasei
Kogyo Kaishiki
Kaisha

à Don BUREAU "ANDER HAEGHEN

[Signature]