



⑫ **DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

⑳ Numéro de dépôt : **94401974.4**

⑤① Int. Cl.⁶ : **C25B 1/00**

㉔ Date de dépôt : **06.09.94**

③① Priorité : **17.09.93 FR 9311082**

④③ Date de publication de la demande :
19.04.95 Bulletin 95/16

⑧④ Etats contractants désignés :
DE GB IT

⑦① Demandeur : **L'AIR LIQUIDE, SOCIETE
ANONYME POUR L'ETUDE ET
L'EXPLOITATION DES PROCEDES GEORGES
CLAUDE**
75, Quai d'Orsay
F-75321 Paris Cédex 07 (FR)

⑦② Inventeur : **Bouard, Pascal**
7 Allée du Pastureaux
F-91210 Draveil (FR)
Inventeur : **Labrune, Philippe**
28 Boulevard Rabelais
F-94100 Saint Maur (FR)
Inventeur : **Cocolios, Panayotis**
19 rue de Versailles,
Bât. 7, P. 6
F-78150 Le Chesnay (FR)

⑦④ Mandataire : **Le Moenner, Gabriel et al**
Société l'Air Liquide
Chef du Service Brevets et Marques
75, Quai d'Orsay
F-75321 Paris Cédex 07 (FR)

⑤④ **Procédé et dispositif de génération d'arsine par voie électrolytique.**

⑤⑦ L'invention concerne un procédé de génération d'arsine par voie électrolytique à partir d'une cellule électrochimique (12) où sont disposées une cathode (7) alimentée en ions H^+ et AsO_2^- , où se produisent deux réactions concurrentes produisant respectivement de l'arsine et de l'hydrogène gazeux, et une anode (3), où se produit une réaction source d'ions H^+ , le rapport des concentrations H^+/As à la cathode étant contrôlé et maintenu constant.

L'invention concerne un procédé et un dispositif de génération d'arsine (AsH_3) par voie électrolytique.

Les hydrures gazeux constituent un point clé de l'industrie des semi-conducteurs. On peut ainsi citer l'exemple du silane utilisé comme précurseur pour la fabrication de substrats de silicium ou pour la réalisation de dépôts de silice, ou encore l'exemple de l'arsine en tant que source d'arsenic pour le dopage des semi-conducteurs ou pour la croissance de couches épitaxiées de GaAsP.

L'utilisation de l'arsine n'est pas sans poser des problèmes de sécurité liés au caractère hautement toxique de ce gaz, justifiant sa manipulation dans des conditions de très grandes précautions (utilisation de hottes...), tant au niveau de sa production que de son stockage ou encore son transport sous forme de bouteilles contenant une concentration généralement réduite d'arsine dans une gaz vecteur.

Il est donc apparu intéressant de mettre au point une méthode de production (ou génération) d'arsine sur site (ou "on site"), permettant de produire sur place, à l'entrée du réacteur utilisant cet hydrure, de l'arsine dans de bonnes conditions de sécurité et de pureté.

La réduction électrolytique de solutions contenant des sels d'arsenic est rapidement apparue comme constituant une bonne réponse à ce problème.

Ainsi, le document US-A-1,375,819 propose un procédé de production d'arsine par électrolyse d'une solution d'un oxyde d'arsenic (comme As_2O_3) en milieu acide (acide sulfurique) dans laquelle est par ailleurs présent du sulfate de potassium (K_2SO_4). L'électrolyseur utilisé est du type bac, la cathode est en carbone recouverte de mercure, l'anode est en carbone simple. La configuration adoptée donne lieu à la production d'un gaz qui est en fait un mélange d'oxygène, d'hydrogène et d'arsine. Si aucune composition précise du mélange n'est annoncée, on peut aisément déduire de cette configuration le fait qu'elle ne sépare pas les gaz émis à la cathode et à l'anode, qu'elle n'empêche pas les ions AsO_2^- présents en solution d'aller s'oxyder à l'anode, diminuant d'autant le rendement en arsine.

Dans ce contexte, le document US-A-4,178,224 (V. R. Porter) propose un système électrolytique de production d'arsine basé sur le principe suivant : la cellule électrolytique est ici aussi du type bac, mais se compose de deux compartiments concentriques tenant le rôle d'électrodes. Ces deux électrodes sont séparées dans leur partie supérieure par une barrière solide cylindrique (et concentrique autour de l'anode) dont l'objectif est la séparation des gaz produits à l'anode et la cathode, avant leur évacuation par le haut de la cellule. Cette barrière "supérieure" est complétée par une barrière "inférieure" (toujours cylindrique et concentrique autour de l'anode), continue ou pas avec la barrière précédente, dont l'objectif est

ici aussi de séparer les gaz produits, au stade du bullage, mais aussi de permettre le passage des ions H^+ de l'anode vers la cathode où ils vont alimenter la réaction de formation de l'arsine. Cette seconde barrière est envisagée dans un matériel tel que du polypropylène poreux, ou en PVC mais dans ce dernier cas, il est prévu la présence d'une petite fenêtre dans le bas de la cellule pour laisser passer les ions H^+ . Ces deux barrières pourraient être réunies, selon ce document, en une seule barrière solide, mais ici encore, une ouverture est alors à prévoir dans la partie inférieure pour laisser passer les ions H^+ . La cathode est alimentée en une solution acide (H_2SO_4) de NaAsO_2 , injectée entre l'anode et la cathode à partir d'un récipient extérieur à la cellule, à l'aide d'une pompe. Néanmoins, les résultats obtenus montrent que le mélange produit à la cathode (exemple 1) n'atteint que 20 % d'arsine dans l'hydrogène en régime stationnaire, et pas plus de 38 % en pointe.

On peut citer également le document EP-A-393 897, proposant ici encore un production d'arsine par voie électrolytique. La cellule électrolytique est du type bac, contenant une solution de soude NaOH , les électrodes sont toutes deux constituées par de l'arsenic. Si le rendement en arsine annoncé est élevé (de l'ordre de 97 % dans l'hydrogène), le débit atteint est en revanche très faible (de l'ordre de $15 \text{ cm}^3/\text{h}$ à la pression atmosphérique).

L'objet de la présente invention est de proposer un procédé de génération d'arsine par voie électrolytique, permettant :

- d'atteindre des concentrations élevées d'arsine dans le gaz de sortie;
- d'obtenir des débits suffisamment élevés, au moins égaux à 1 litre/heure, sans dégradation du rendement en arsine;
- d'obtenir une bonne stabilité des caractéristiques de concentration du mélange produit;
- d'éviter l'utilisation, comme matière première, de sels de sodium (tel NaAsO_2) de façon à éviter la précipitation de sels tels que Na_2SO_4 , et donc le risque d'une présence éventuelle de sodium dans la phase gazeuse, toujours préjudiciable aux utilisations ultérieures dans l'industrie électronique.

Pour ce faire, l'invention propose un procédé de génération d'arsine par voie électrolytique à partir d'une cellule électrochimique où sont disposées une cathode alimentée en ions H^+ et AsO_2^- , où se produisent deux réactions concurrentes produisant respectivement de l'arsine et de l'hydrogène gazeux, et une anode, où se produit une réaction source d'ions H^+ , dans lequel le rapport des concentrations H^+/As à la cathode est contrôlé et maintenu constant.

La réaction source d'ions H^+ peut être par exemple constituée par l'électrolyse de l'eau (cas d'une anode plane classique alimentée en solution acide) ou encore par l'oxydation de l'hydrogène (alimenta-

tion en hydrogène gazeux d'une électrode à diffusion gazeuse). Ce second type d'électrode présentant une très grande surface spécifique, présente généralement à l'interface gaz/liquide des particules de catalyseur (type platine) sur lesquelles l'hydrogène va s'oxyder en ions H^+ , et du côté gaz est traitée de manière à être rendue hydrophobe.

La demanderesse a en effet mis en évidence le rôle clé du rapport H^+/As à la cathode, et son influence sur le rendement en arsine obtenu (concentration en arsine dans le mélange gazeux obtenu à la cathode). A chaque géométrie de cellule correspond un optimum du rapport H^+/As à respecter et à maintenir.

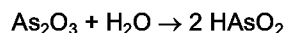
Selon un aspect de l'invention, le rapport H^+/As est contrôlé par les étapes suivantes:

- On sépare, par une membrane cationique, la cellule électrochimique en deux compartiments anodique et cathodique, permettant ainsi la maîtrise des flux de matière à l'intérieur de la cellule;
- On assure une circulation du fluide alimentant le compartiment cathodique suffisamment élevée pour obtenir un taux de conversion en arsenic à la cathode inférieur à 10 %;
- On alimente le compartiment cathodique en ions H^+ et AsO_2^- via un saturateur constitué par une réserve de composé solide As_2O_3 que vient balayer une solution acide.

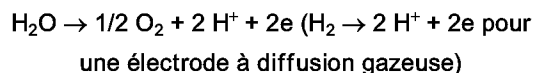
On entend par taux de conversion, selon l'invention, le rapport : $(As^e - As^s)/As^e$, où As^e représente la concentration en arsenic dans le fluide alimentant le compartiment cathodique, et As^s cette même concentration dans le fluide de sortie qui est recyclé vers le bac de stockage alimentant le compartiment cathodique.

Le bilan des réactions chimiques intervenant à l'anode et à la cathode est le suivant:

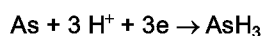
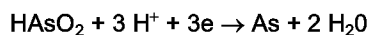
Au niveau du saturateur :



A l'anode :



A la cathode :



réaction concurrente à la cathode : $H^+ + 1e \rightarrow 1/2 H_2$

Selon une des mises en oeuvre de l'invention, la réserve de As_2O_3 (saturateur) est localisée dans le circuit entre le compartiment cathodique et le stocka-

ge de solution acide qui vient balayer le saturateur.

Selon une autre mise en oeuvre de l'invention, la réserve de As_2O_3 (saturateur) est localisée dans le circuit à l'intérieur du stockage de solution acide, au sein de cette solution, assurant ainsi un contact étroit entre cette solution et les parois du saturateur.

Par membrane cationique, on entend, selon l'invention, une membrane échangeuse d'ions permettant :

- de laisser passer les ions H^+ produits à l'anode vers la cathode, où ils iront alimenter la réaction de formation d'arsine;
- d'isoler les gaz produits à l'anode de ceux produits à la cathode;
- d'empêcher que les ions AsO_2^- , en solution du côté compartiment cathode, passent du côté anode et aillent s'oxyder sur l'anode, diminuant d'autant le rendement en arsine.

Un matériau tel que celui commercialisé sous l'appellation NAFION[®] convient pour l'élaboration d'une telle membrane.

L'utilisation du saturateur de As_2O_3 permet d'éviter l'emploi de sels de sodium, mais aussi constitue une sorte de capacité tampon qui assure une concentration régulière et constante en ions AsO_2^- dans le milieu alimentant la cathode.

Le milieu acide entrant dans la composition des mélanges alimentant les deux compartiments pourra comporter de l'acide phosphorique, perchlorique, ou de préférence sulfurique.

Les électrodes utilisées pour la mise en oeuvre de l'invention sont avantageusement constituées de la façon suivante : à la cathode, un matériau favorisant la formation d'arsine au détriment de la réaction concurrente de formation d'hydrogène, avantageusement un matériau tel que du cuivre sur lequel a été effectué un dépôt de bismuth, de plomb, ou encore de thallium ou de cadmium, avec une surface d'électrode de l'ordre de 70 cm². A l'anode, on utilisera selon les cas (électrolyse classique ou électrode à gaz) un matériau tel que le titane sur lequel a été effectué un dépôt d'oxyde de ruthénium ou d'iridium, ou une électrode par exemple du type feutre de carbone.

Le rapport H^+/As ainsi mis en place et maintenu constant :

- grâce à l'utilisation d'électrodes appropriées,
- par l'utilisation d'une membrane cationique disposée entre les deux électrodes permettant une bonne maîtrise des flux de matière intervenant d'une électrode à l'autre,
- par un apport régulier et constant en ions AsO_2^- à l'aide d'un saturateur As_2O_3 , et
- par l'établissement d'une vitesse de circulation de fluides élevée permettant une bonne maîtrise du taux de conversion à la cathode, est étroitement lié à la géométrie de cellule utilisée (surface d'électrodes...). A chaque géométrie, correspond un rapport H^+/As optimum. Cependant,

ce rapport sera avantageusement maintenu, selon l'invention, dans la gamme [0.7, 1.5] préférentiellement dans la gamme [0.75, 1.25].

Selon un aspect de l'invention, on effectue, en aval du générateur, une étape de séparation du mélange hydrogène/arsine produit à la cathode, en traitant ce mélange sur un module membranaire, permettant d'obtenir en sortie (ou rejet) de module une concentration en arsine plus élevée que dans le mélange arsine/hydrogène traité à l'entrée du module, mais aussi d'obtenir une grande stabilité de cette concentration.

On utilisera avantageusement, pour effectuer cette étape de concentration, un ensemble d'une ou plusieurs membranes semi-perméables montées en série ou en parallèle, présentant de bonnes propriétés de séparation de l'arsine par rapport à un gaz vecteur (sélectivité), comme c'est le cas pour des membranes du type polyimide ou encore polyaramide (polyimide aromatique).

Selon une des mises en oeuvre de l'invention, pour les cas où le mélange arrive sur le module à basse pression, on compense cette basse pression en effectuant, coté perméat de la membrane, un tirage sous vide ou encore un balayage à l'aide d'un gaz "outil", de façon à abaisser la pression partielle de l'hydrogène (que l'on veut séparer de l'arsine) coté perméat.

On entend par "basse pression", selon l'invention, une pression se situant dans l'intervalle 10^4 Pa à 5×10^5 Pa absolus.

On utilise préférentiellement, pour effectuer un balayage coté perméat de la membrane, un gaz, autre que celui que l'on souhaite séparer et présentant par ailleurs une faible perméation du perméat vers l'intérieur de la membrane, de façon à éviter que ce gaz "outil" n'aille polluer l'intérieur de la membrane et n'affecte de ce fait le résultat obtenu en sortie de module. On utilisera avantageusement, selon l'invention, comme gaz "outil", de l'azote, ou encore du SF_6 .

Selon un des aspects de l'invention, avant son arrivée sur le module membranaire, le mélange produit à la cathode subit au moins une opération de séchage, sur un dispositif tel qu'un réfrigérant (par exemple à effet Peltier), ou encore un tamis moléculaire, ou une combinaison de ces deux moyens, et le cas échéant, au moins une opération de filtrage sur un filtre à particule.

L'invention a pour autre objet de proposer un dispositif pour la mise en oeuvre du procédé selon l'invention.

Le dispositif comprend au moins, une cellule électrochimique où sont disposées au moins une cathode, alimentée en ions H^+ et AsO_2^- , où se produisent deux réactions concurrentes produisant respectivement de l'arsine et de l'hydrogène gazeux, et au moins une anode, où se produit une réaction source d'ions H^+ ; une membrane cationique séparant la cel-

lule électrochimique en deux compartiments, anodique et cathodique; et pour alimenter le compartiment cathodique en ions H^+ et AsO_2^- , un saturateur constitué par une réserve de As_2O_3 , que vient balayer une solution acide.

Selon une des mise en oeuvre de l'invention, la réaction source d'ions H^+ à l'anode est l'électrolyse de l'eau, le compartiment anodique est alors alimenté en une solution acide. Selon une autre mise en oeuvre de l'invention, la réaction source d'ions H^+ à l'anode est l'oxydation de l'hydrogène et on se trouve alors en présence d'une électrode à diffusion gazeuse alimentée en hydrogène gazeux.

Selon un des aspects de l'invention, le saturateur est situé entre la cellule électrochimique et le bac de stockage de la solution acide alimentant le compartiment cathodique.

Selon un autre aspect de l'invention, le saturateur est situé à l'intérieur du bac de stockage de la solution acide alimentant le compartiment cathodique, au sein de cette solution acide.

On utilisera préférentiellement pour la cathode un matériau favorisant la réaction de formation d'arsine au détriment de la réaction de formation d'hydrogène tel que du cuivre sur lequel a été effectué un dépôt de bismuth, de plomb, ou encore de thallium ou de cadmium. A l'anode, on utilisera selon les cas (électrolyse classique ou électrode à gaz) un matériau tel que le titane sur lequel a été effectué un dépôt d'oxyde de ruthénium ou d'iridium, ou une électrode par exemple du type feutre de carbone.

Selon un des aspects de l'invention, le dispositif comporte, en aval de la cellule électrochimique, un module membranaire, sur lequel le mélange arsine/hydrogène produit à la cathode subit une étape de séparation, de façon à obtenir en sortie de module, une concentration en arsine plus élevée que dans le mélange initial.

Selon une des mise en oeuvre de l'invention, le module membranaire est raccordé à des moyens permettant d'effectuer une mise sous vide du coté perméat de la membrane, de façon à amener la pression coté perméat à une valeur de l'ordre de 1 à 100 Pa (vide primaire).

Selon une autre mise en oeuvre de l'invention, le module membranaire est raccordé à une source de gaz, permettant d'effectuer un balayage du coté perméat de la membrane, à l'aide de ce gaz, qui présentera avantageusement selon l'invention une faible perméation du perméat vers l'intérieur de la membrane, tel l'azote ou SF_6 .

Selon un des aspects de l'invention, le dispositif comprend, en amont du module membranaire, au moins un dispositif de séchage du mélange produit à la cathode, tel qu'un réfrigérant par exemple à effet Peltier, ou encore un tamis moléculaire, ou une combinaison de ces deux moyens, et le cas échéant, au moins un filtre à particule.

D'autres caractéristiques et avantages de la présente invention ressortiront de la description suivante de modes de réalisation donnés à titre illustratif mais nullement limitatif, faite en relation avec les dessins annexés, sur lesquels :

- La figure 1 est une représentation schématique d'une cellule électrolytique entrant dans l'élaboration d'un générateur convenant pour la mise en oeuvre du procédé selon l'invention;
- La figure 2 représente une courbe donnant, pour une cellule selon la figure 1, la variation de la concentration d'arsine dans le mélange produit en fonction du rapport H^+/As à la cathode, réalisée en plomb, et pour une densité de courant $i = 500 A/m^2$.
- La figure 3 représente une courbe illustrant pour une cellule selon la figure 1, l'influence de la densité de courant (rapportée à la surface d'électrode) sur le débit d'arsine à la cathode.
- La figure 4 est une représentation schématique d'une installation globale comprenant un générateur convenant pour la mise en oeuvre du procédé selon l'invention.

On reconnaît sur la figure 1 une cellule électrochimique 12, constituée :

- D'un compartiment anodique 1, relié au pôle positif d'un générateur électrique, comportant une anode 3 où se produit une réaction d'oxydation de l'eau, conduisant à la formation d'oxygène gazeux et d'ions H^+ . Cette anode est constituée de titane sur lequel a été effectué un dépôt d'oxyde de ruthénium. Le compartiment anodique est alimenté en une solution acide 1M d'acide sulfurique contenue dans un bac de stockage anodique 4, via une ligne d'alimentation 5 par l'intermédiaire d'une pompe 6.
- D'un compartiment cathodique 2, relié au pôle négatif d'un générateur électrique, comportant une cathode 7, où se produisent deux réactions concurrentes, la première de formation d'arsine gazeux, la seconde de formation d'hydrogène gazeux. Cette cathode est constituée de plomb, elle présente une surface d'électrode de l'ordre de $70 cm^2$. Le compartiment cathodique est alimenté en composé $HAsO_2$, donc en ions AsO_2^- , par une ligne 17, via un saturateur 8 constitué par une réserve de composé solide As_2O_3 , que vient balayer, par l'intermédiaire d'une pompe 9, une solution acide 1M d'acide sulfurique 19, contenue dans un bac de stockage cathodique 10.
- D'une membrane cationique 11 en NAFIONR séparant les deux compartiments.

La figure 2 permet d'illustrer les performances obtenues à l'aide d'un générateur tel que celui décrit ci-dessus, mettant en oeuvre une densité de courant (rapportée à la surface d'électrode) de $500 A/m^2$. L'évolution observée confirme l'existence d'un opti-

mum pour le rapport H^+/As , voisin de 1 pour cette géométrie de cellule, donnant lieu à la production à la cathode 7 d'un mélange arsine/hydrogène contenant 95% d'arsine, avec un débit de $50 l/h/m^2$ (m^2 d'électrode). Les performances décroissent rapidement autour de la valeur optimum.

La figure 3 illustre dans ces mêmes conditions de cellule et d'électrode, l'influence de la densité de courant sur le débit d'arsine produit à la cathode 7, cela pour un rapport H^+/As voisin de 1. On constate, dans la gamme $[200 A/m^2, 1500 A/m^2]$ de densité de courant un débit croissant d'arsine, d'environ $25 l/h/m^2$ jusqu'à environ $225 l/h/m^2$.

On reconnaît sur la figure 4 une cellule électrochimique 12 telle que celle décrite au niveau de la figure 1.

Côté anodique, le compartiment de la cellule 12 est alimenté en solution acide stockée dans le bac 4, via la ligne 5 qui incorpore ici de plus un capteur de débit 13. Le bac 4 comporte des moyens d'évacuation de l'oxygène produit à l'anode vers un événement 14, via une soupape 15 si nécessaire, et un capteur de pression 16.

Côté cathodique, le compartiment de la cellule 12 est alimenté en ions AsO_2^- par le bac de stockage 10, via la ligne 17 qui comprend un capteur de débit 18. La réserve de As_2O_3 (saturateur 8) est ici incluse dans le stockage 10, au sein du liquide acide 19, continuellement balayée par celui-ci, pour permettre la dissolution continue du composé As_2O_3 dans la solution, menant à sa saturation en ions AsO_2^- .

Le bac cathodique 10 comporte des moyens d'évacuation de gaz vers un événement 20, via une soupape 21 si nécessaire. Cette évacuation est en particulier utilisée durant les opérations de purge du système.

On remarque aussi la présence, sur le dessus du bac 10, d'une arrivée 22 de gaz inerte (tel l'azote), transitant par un débitmètre 23 et un clapet anti retour 24, pour alimenter en azote le bac 10 par une ligne d'entrée 25. Cette arrivée d'azote est particulièrement utilisée pour effectuer des cycles de purge du stockage, au démarrage de l'installation, mais aussi pour purger l'aval de l'installation via une ligne 48 dérivée de la ligne 25.

Le bac 10 comporte également un capteur de pression 26, et un capteur de température 28.

Le mélange arsine/hydrogène produit à la cathode de la cellule 12 est tout d'abord traité sur un réfrigérant 27 (dont on contrôle la température par un capteur 29), de façon à épurer le mélange en question d'une grande part de son humidité.

En sortie de réfrigérant 27, via une vanne 44, le mélange subit une seconde épuration d'eau sur un tamis moléculaire 30, avant de passer sur un filtre à particules 31. Le mélange aborde alors un module à membrane semi-perméable 32 du type à fibres creuses dont la couche active est un polyaramide (polyi-

mide aromatique) offrant une surface totale d'échange du module d'environ 0.25 m².

L'installation permet d'effectuer une mise sous vide du côté perméat de la membrane par une ligne 35, à une pression de l'ordre de 10 Pa absolus (vide primaire).

Le mélange enrichi en arsine, en sortie (rejet) de membrane, est alors dirigé via une ligne 46 comprenant un clapet anti-retour 33 vers une capacité tampon 34 d'où le mélange est dirigé, via une ligne 47 comprenant un capteur de pression 36, vers le réacteur 39 utilisateur d'arsine. Eventuellement au passage, le mélange est filtré sur un filtre à particules 38. Un événement 40 est prévu en cas de nécessité en bout de ligne 47.

Tout le long du trajet sont présentes des vannes de deux types, selon les fluides transportés des vannes pour le circuit liquide (telle que les vannes 41, 42 etc.), et pour le circuit gaz (telles que les vannes 43, 44, 45 etc.).

L'application de cette installation a permis d'obtenir, en sortie de compartiment cathodique, des concentrations en arsine dans l'hydrogène variant de 50 % à 95 %, selon le rapport H⁺/As appliqué (comme illustré figure 2), avec un débit du mélange en sortie de cellule d'au moins 3 l/h. L'étape de séchage, constitué du réfrigérant 27 et d'un tamis moléculaire 30, permet d'obtenir un mélange quasi exempt d'eau, un complément de séchage éventuel pouvant s'effectuer sur la membrane 30. L'objectif essentiel de la membrane est de concentrer l'arsine dans le mélange obtenu en sortie de membrane. Les expérimentations effectuées ont montré qu'à partir de mélanges très variables tels que ceux cités plus haut, il était possible de concentrer le mélange en arsine en sortie de membrane jusqu'à des teneurs d'au moins 99.5 % dans l'hydrogène, cela avec des débits en sortie de membrane de l'ordre de 1 l/h d'arsine pur (le débit du mélange à 99.5 étant légèrement plus élevé). L'utilisation d'une étape de post-concentration par membrane permettant d'atteindre des précisions sur la teneur en arsine produite de l'ordre de 0.1 %, mais aussi une excellente stabilité de cette concentration dans le temps.

Revendications

1. Procédé de génération d'arsine par voie électrolytique à partir d'une cellule électrochimique (12) où sont disposées une cathode (7) alimentée en ions H⁺ et AsO₂⁻, où se produisent deux réactions concurrentes produisant respectivement de l'arsine et de l'hydrogène gazeux, et une anode (3), où se produit une réaction source d'ions H⁺, caractérisé en ce que le rapport des concentrations H⁺/As à la cathode (7) est contrôlé et maintenu constant.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le contrôle du rapport H⁺/As est obtenu par les étapes suivantes :

- a) On sépare la cellule électrochimique en deux compartiments, anodique et cathodique, à l'aide d'une membrane cationique (11), permettant ainsi la maîtrise des flux de matière à l'intérieur de la cellule ;
- b) On assure une circulation du fluide alimentant le compartiment cathodique suffisamment élevée pour obtenir un taux de conversion en arsenic à la cathode inférieur à 10 %;
- c) On alimente le compartiment cathodique en ions H⁺ et AsO₂⁻ par une réserve de As₂O₃ (8), que vient balayer une solution acide (19).

3. Procédé de génération d'arsine par voie électrolytique selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que la cathode (7) est élaborée dans un matériau favorisant la réaction de formation d'arsine au détriment de la réaction de formation d'hydrogène.

4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que la cathode (7) est constituée de plomb, ou de cuivre sur lequel a été effectué un dépôt de bismuth, de plomb, de thallium ou encore de cadmium.

5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le rapport H⁺/As est maintenu entre 0.7 et 1.5, préférentiellement entre 0.75 et 1.25.

6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que l'on fait subir au mélange d'hydrogène et d'arsine produit à la cathode (7) une étape ultérieure de séparation sur un module membranaire (32), de façon à obtenir en sortie de module, une concentration en arsine plus élevée que dans le dit mélange.

7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que l'on effectue une mise sous vide du côté perméat de la membrane.

8. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que l'on effectue un balayage coté perméat de la membrane, à l'aide d'un gaz présentant une faible perméation du perméat vers l'intérieur de la membrane, tel que l'azote ou SF₆.

9. Procédé selon l'une des revendications 6,7,8, caractérisé en ce que avant son arrivée sur le module membranaire (32), le mélange produit à la cathode (7) subit au moins une opération de séchage, sur un dispositif tel qu'un réfrigérant à effet Peltier (27) ou un tamis moléculaire (30), ou

une combinaison de ces deux moyens, et le cas échéant, au moins une opération de filtrage sur un filtre à particule (31).

- 10.** Dispositif de génération d'arsine par voie électrolytique, convenant notamment pour la mise en oeuvre du procédé selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisé en ce qu'il comprend au moins :
- Une cellule électrochimique (12) où sont disposées une cathode (7) alimentée en ions H^+ et AsO_2^- , où se produisent deux réactions concurrentes produisant respectivement de l'arsine et de l'hydrogène gazeux, et une anode (3), où se produit une réaction source d'ions H^+ ; et
 - Une membrane cationique (11) séparant la cellule électrochimique en deux compartiments, anodique et cathodique; et
 - Des moyens pour alimenter le compartiment cathodique en ions H^+ et AsO_2^- , comportant un saturateur (8) constitué par une réserve de As_2O_3 , que vient balayer une solution acide (19).
- 11.** Dispositif selon la revendication 10, caractérisé en ce que le saturateur (8) est situé entre la cellule électrochimique (12) et le bac de stockage (10) de la solution acide (19) alimentant le compartiment cathodique.
- 12.** Dispositif selon la revendication 10, caractérisé en ce que le saturateur (8) est situé à l'intérieur du bac de stockage (10) de la solution acide alimentant le compartiment cathodique, au sein de la dite solution acide (19).
- 13.** Dispositif selon l'une des revendications 10 à 12, caractérisé en ce que la cathode (7) est élaborée dans un matériau favorisant la réaction de formation d'arsine au détriment de la réaction de formation d'hydrogène.
- 14.** Dispositif selon la revendication 13, caractérisé en ce que la cathode (7) est constituée de plomb, ou de cuivre sur lequel a été effectué un dépôt de bismuth, de plomb, de thallium ou encore de cadmium.
- 15.** Dispositif selon l'une des revendications 10 à 14, caractérisé en ce qu'il comporte, en aval de la cellule électrochimique, un module membranaire (32), sur lequel le mélange arsine/hydrogène produit à la cathode (7) subit une étape de séparation, de façon à obtenir en sortie de module, une concentration en arsine plus élevée que dans le dit mélange.

16. Dispositif selon la revendication 15, caractérisé en ce que le module membranaire est raccordé à des moyens permettant d'effectuer une mise sous vide du côté perméat de la membrane.

17. Dispositif selon la revendication 15, caractérisé en ce que le module membranaire est raccordé à une source de gaz, permettant d'effectuer un balayage coté perméat de la membrane à l'aide de ce gaz, qui présente une faible perméation du perméat vers l'intérieur de la membrane, tel l'azote ou SF_6

18. Dispositif selon l'une des revendications 15 à 17, caractérisé en ce qu'il comprend, en amont du module membranaire, au moins un dispositif de séchage du mélange produit à la cathode, et le cas échéant, au moins un filtre à particule (31).

19. Dispositif selon l'une des revendications 10 à 18, caractérisé en ce que le compartiment anodique est du type électrode plane alimentée en solution acide, où se produit l'électrolyse de l'eau.

20. Dispositif selon l'une des revendications 10 à 18, caractérisé en ce que le compartiment anodique est du type électrode à diffusion gazeuse, alimentée en hydrogène, où se produit l'oxydation de l'hydrogène.

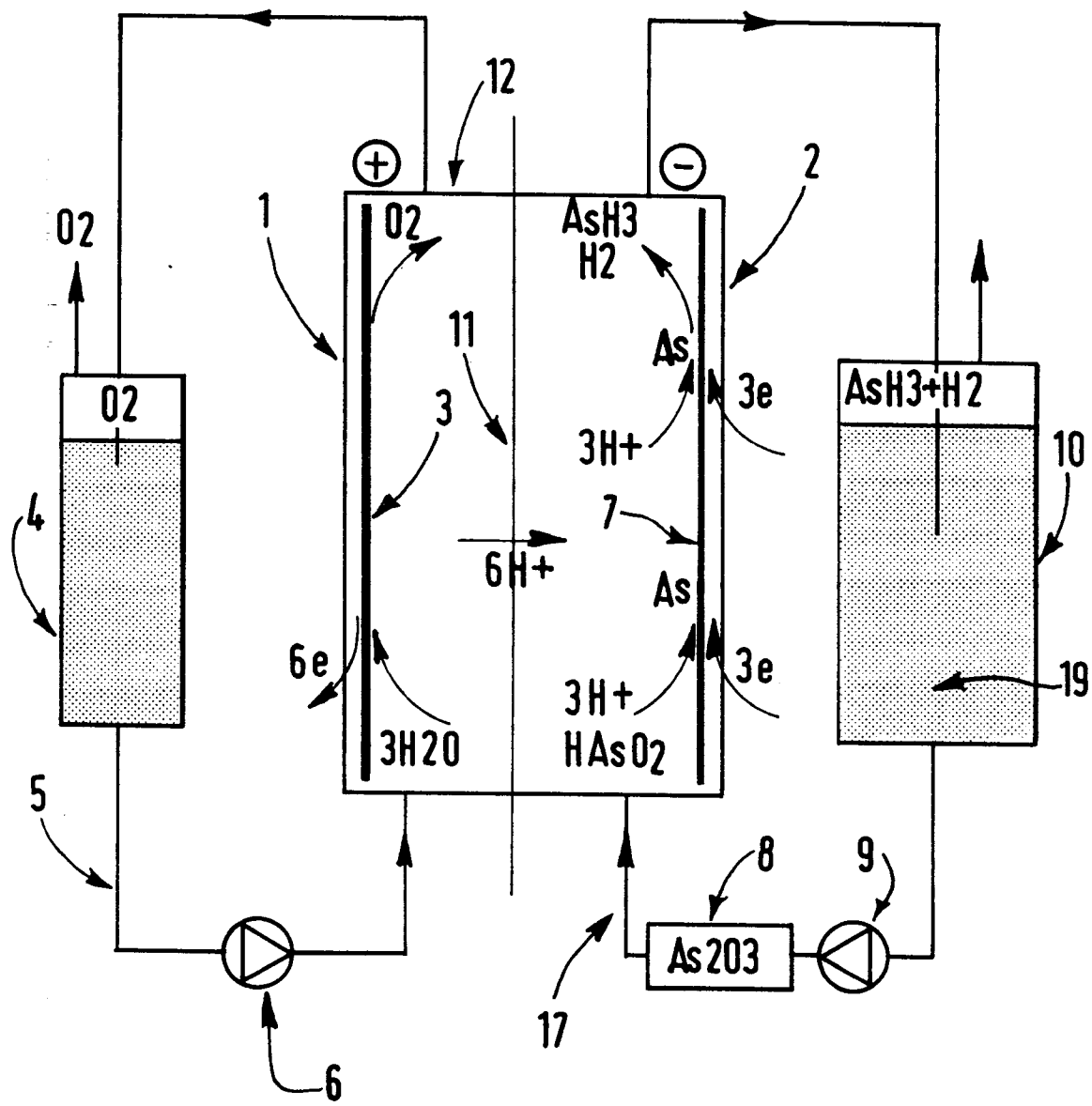


FIG.1

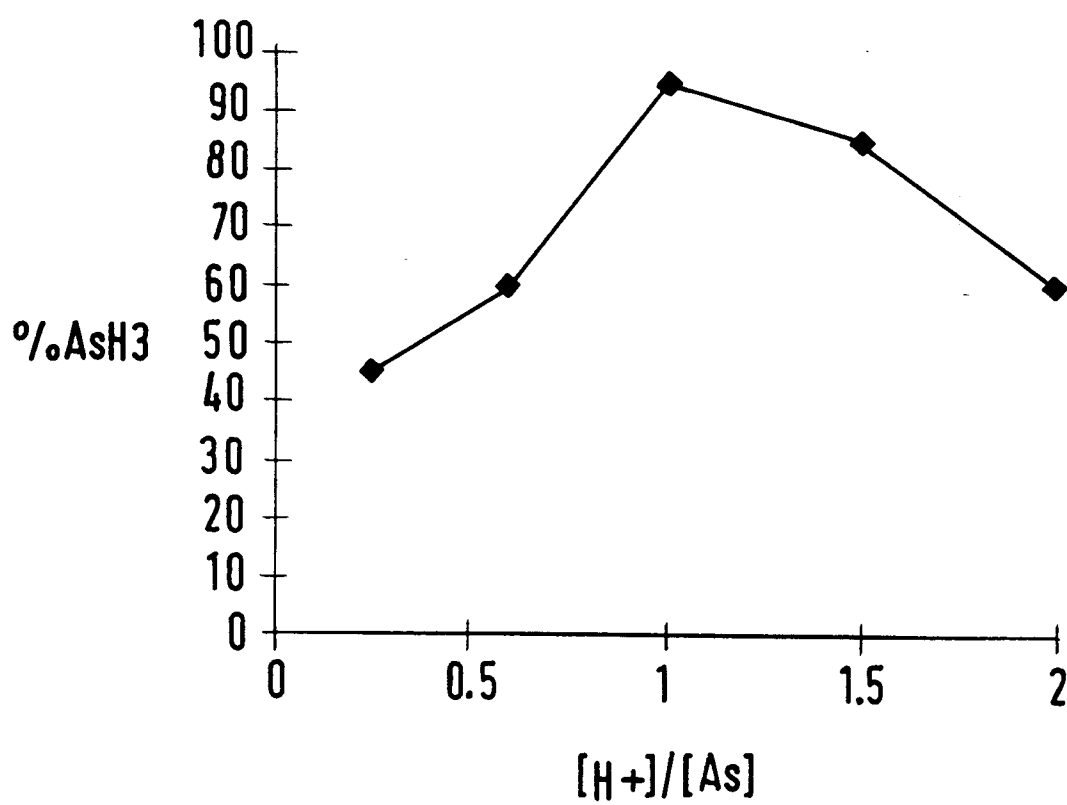


FIG.2

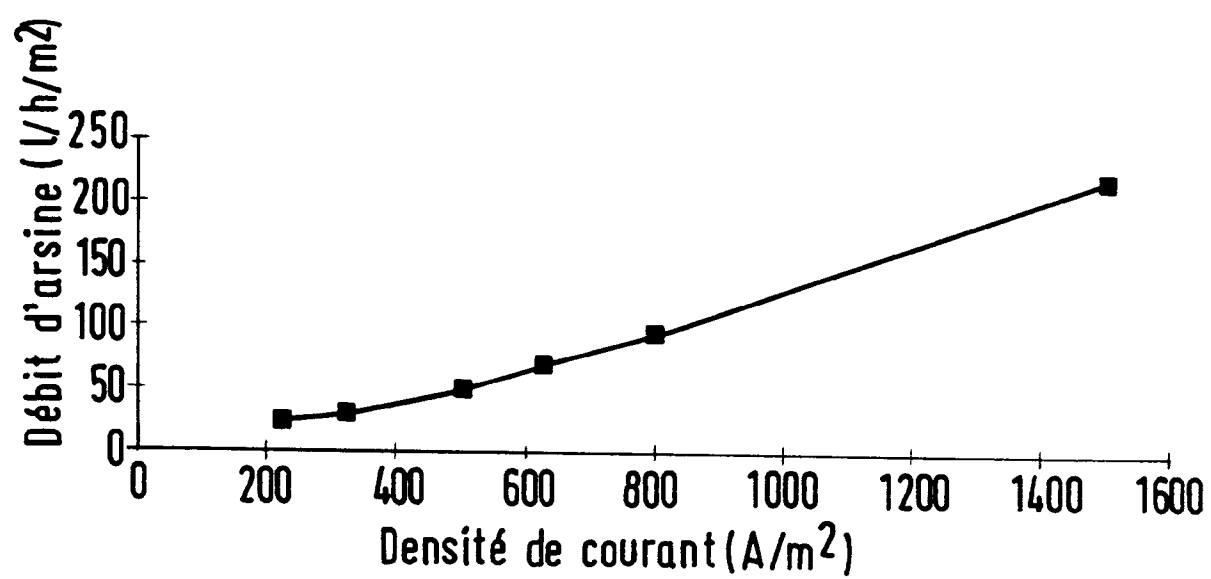


FIG.3

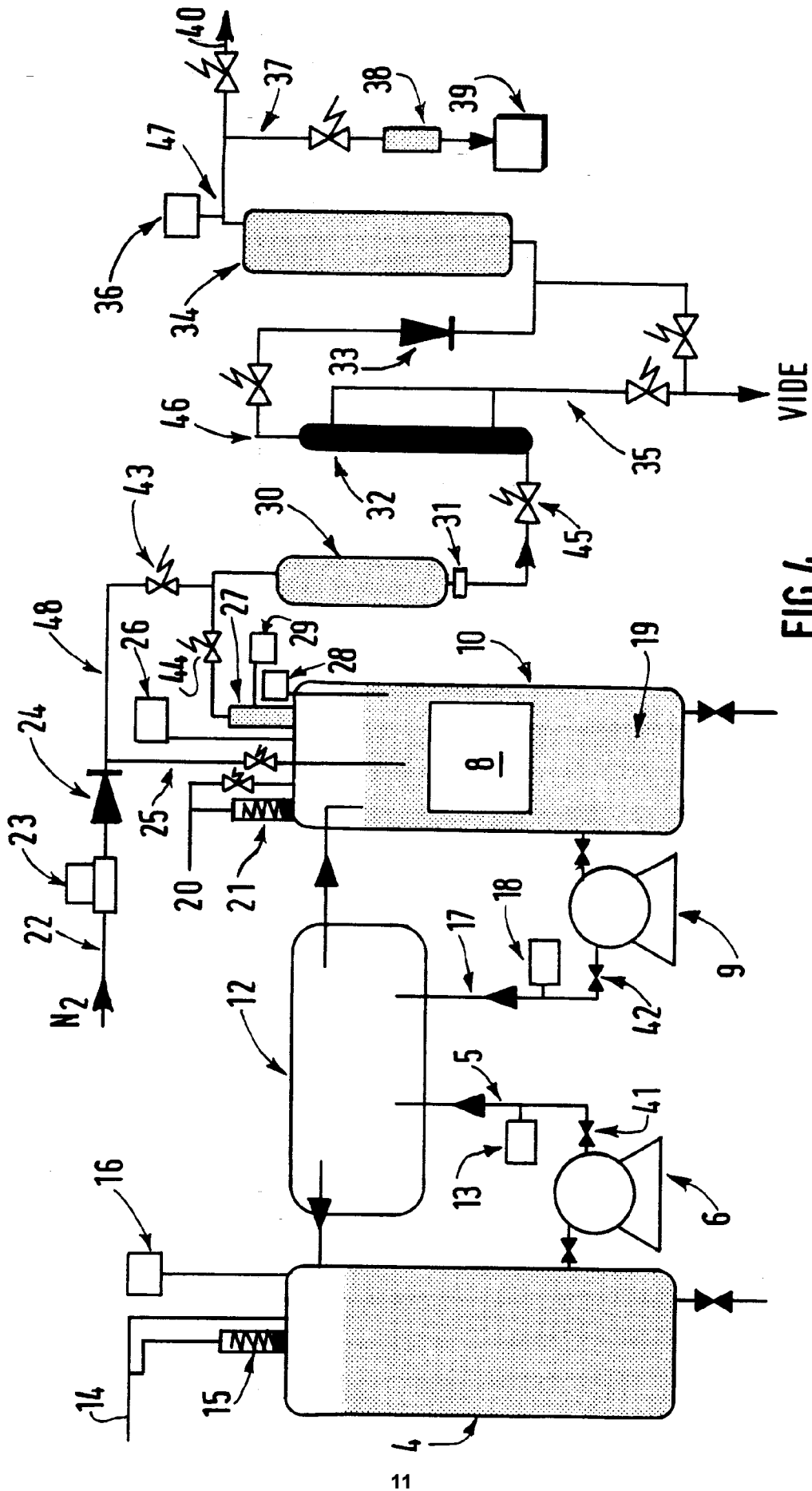


FIG. 4



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande
EP 94 40 1974

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,A	US-A-4 178 224 (VERNON R. PORTER) 11 Décembre 1979 * colonne 5; exemples 1-5 *	1,10	C25B1/00
A	SU-A-962 335 (GLADYSHEV) 2 Octobre 1982 * colonne 1, ligne 1 - ligne 7 * * colonne 3, ligne 11 *	1,2,10	
A	US-A-5 158 656 (W.M. AYERS) 27 Octobre 1992		
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.6)
			C25B
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 2 Janvier 1995	Examineur GROSEILLER, P
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite F : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons Δ : membre de la même famille, document correspondant			

EPO FORM 1503 03/92 (F04C92)