



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Numéro de publication :

**0 007 674
B1**

(12)

FASCICULE DE BREVET EUROPÉEN

(45) Date de publication du fascicule du brevet :
26.06.85

(51) Int. Cl.⁴ : **C 25 B 13/08, C 25 B 1/46**

(21) Numéro de dépôt : 79200411.1

(22) Date de dépôt : 19.07.79

(54) Procédé d'électrolyse d'une solution aqueuse de chlorure de métal alcalin dans une cellule à diaphragme.

(30) Priorité : 31.07.78 FR 7822919

(43) Date de publication de la demande :
06.02.80 Bulletin 80/03

(45) Mention de la délivrance du brevet :
26.06.85 Bulletin 85/26

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

(56) Documents cités :
FR-A- 2 300 144
FR-A- 2 371 529
FR-A- 2 426 746
JP-A-39 019 673
US-A- 2 542 527
Cours de Physique A Dessart J. Jodogne Tome 2. pp.
149-151
Chlorine Its Manufacture, Properties and Uses J.S.
Sconce American Chemical Society
Le dossier contient des informations techniques pré-
sentées postérieurement au dépôt de la demande et
ne figurant pas dans le présent fascicule.

(73) Titulaire : SOLVAY & Cie (Société Anonyme)
Rue du Prince Albert, 33
B-1050 Bruxelles (BE)

(72) Inventeur : Guillaume, Robert
Place du Roi Valqueur, 25 Boîte 12
B-1040 Bruxelles (BE)
Inventeur : Pleska, Jean-Pierre
Rue de la Paix, 27
B-7260 Fâturages (BE)
Inventeur : Indeherbergh, Jean
Avenue de la Tolson d'Or, 80-Etage 8D Boîte 2
B-1060 Bruxelles (BE)

Il est rappelé que : Dans un délai de neuf mois à compter de la date de publication de la mention de la délivrance du brevet européen toute personne peut faire opposition au brevet européen délivré, auprès de l'Office européen des brevets. L'opposition doit être formée par écrit et motivée. Elle n'est réputée formée qu'après paiement de la taxe d'opposition (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

Jouve, 18, rue St-Denis, 75001 Paris, France

EP 0 007 674 B1

Description

La présente invention a pour objet un procédé pour l'électrolyse de solutions aqueuses de chlorure de métal alcalin dans une cellule à diaphragme.

Dans des procédés d'électrolyse de ce type, il est connu d'utiliser des diaphragmes à base de polymères organiques à l'état fibreux.

5 Ainsi, le brevet Etats-Unis 4 036 729 au nom de Patil et al., déposé le 10 avril 1975 et publié le 19 juillet 1977, concerne un diaphragme perméable, qui consiste en un feutre formé sur la cathode ajourée d'une cellule d'électrolyse au départ d'une dispersion d'une matière polymérique organique fibreuse dans un milieu aqueux contenant de l'acétone et un agent tensio-actif.

Ce diaphragme connu présente l'inconvénient de nécessiter l'incorporation d'un agent tensioactif
10 dans le milieu aqueux utilisé pour le fabriquer, de manière à permettre une dispersion suffisante de la matière polymérique dans celui-ci. Il présente le désavantage supplémentaire de nécessiter l'addition d'un additif mouillable par les électrolytes aqueux à la matière polymérique fibreuse, pour rendre le diaphragme suffisamment mouillable par ces électrolytes. La pratique a montré qu'en l'absence d'additif mouillable (tel que des fibres d'amiante, du mica, du talc, ou des particules de bioxyde de titane), le
15 diaphragme est généralement trop hydrophobe pour permettre son utilisation normale dans des cellules électrochimiques pour le traitement d'électrolytes aqueux, notamment dans des cellules d'électrolyse de solutions aqueuses d'halogénures de métal alcalin.

Le diaphragme connu décrit ci-dessus présente par ailleurs la particularité désavantageuse de n'être réalisable qu'à partir d'une variété bien spécifique et coûteuse de fibres polymériques, à savoir des fibres
20 obtenues par extrusion d'un polymère à l'état fondu, soumis à un effort de cisaillement intense dans un milieu liquide auxiliaire. Cette particularité du diaphragme connu a pour conséquence désavantageuse de nuire à son coût.

Dans la demande de brevet japonais JP-A-3 919 673 déposée le 6 avril 1973 par Mitsubishi Rayon Co., Ltd, on décrit un procédé de fabrication de feuilles poreuses, selon lequel on disperse une matière
25 polymérique fibreuse, généralement un polymère fluoré, dans un liquide organique, par exemple, un hydrocarbure halogéné, et on sépare un feutre de la suspension organique résultante.

On a maintenant découvert que les feuilles poreuses en matière polymérique organique fibreuse obtenues par ce procédé connu présentent la particularité avantageuse d'avoir un excellent comportement lorsqu'elles sont utilisées comme diaphragmes perméables dans des cellules pour l'électrolyse de
30 solutions aqueuses de chlorure de métal alcalin.

L'invention a dès lors pour objectif de fournir un procédé pour l'électrolyse des solutions aqueuses de chlorure de métal alcalin, dans une cellule à diaphragme perméable en matière polymérique organique fibreuse qui présente simultanément une excellente mouillabilité par les électrolytes aqueux et une perméabilité optimum à ces électrolytes aqueux pendant l'électrolyse.

35 En conséquence, l'invention concerne un procédé d'électrolyse d'une solution aqueuse de chlorure de métal alcalin dans une cellule à diaphragme, dans lequel on met en œuvre un diaphragme consistant en une feuille poreuse en polymère fluoré fibreux, obtenue au départ d'une suspension du polymère fibreux dans un hydrocarbure halogéné liquide.

Le polymère organique fibreux utilisé dans le cadre de l'invention peut se présenter à l'état de fibres
40 ou de fibrilles.

On entend désigner par fibrilles une structure spécifique de la matière polymère. Les fibrilles consistent en un agrégat d'une multitude de filaments très ténus, d'aspect pelliculaire, connectés entre eux de manière à former un réseau tridimensionnel. D'aspect floconneux, les agrégats fibrillés ont une forme oblongue ; leur longueur varie de 0,5 à 50 mm environ et leur diamètre de quelques microns à 5 mm
45 environ. Ils sont caractérisés par une surface spécifique élevée, supérieure à 1 m²/g et même, dans beaucoup de cas, à 10 m²/g.

Les fibrilles utilisées dans le cadre de l'invention peuvent, par exemple, être fabriquées en soumettant un mélange d'un polymère à l'état fondu et d'un solvant, à une détente brusque au travers d'un orifice approprié, comme décrit notamment dans les brevets français 1 596 107 du 13 décembre
50 1968, 2 148 449 et 2 148 450 du 1^{er} août 1972 et dans les brevets belges 811 778 du 1^{er} mars 1974 et 824 844 du 17 janvier 1975, tous au nom de la Demanderesse.

En variante, les fibrilles utilisées dans le cadre de l'invention peuvent aussi être fabriquées par d'autres procédés, par exemple par l'un ou l'autre des procédés décrits dans les brevets français 1 214 157 du 10 juin 1958 et 1 472 989 du 24 septembre 1965, au nom de E.I. du Pont de Nemours and Co.
55 Dans ces procédés de fabrication, on obtient toutefois des mèches fibrillées continues, qu'il convient ensuite de déchiqueter, par exemple par broyage.

Dans le cas où le polymère fibreux est à l'état de fibres, il est préférable, suivant l'invention, d'utiliser des fibres dont le diamètre est sensiblement compris entre 0,1 et 25 microns ; des fibres qui conviennent bien sont celles ayant un diamètre compris entre 1 et 15 micromètres.

60 Pour la mise en œuvre du procédé, suivant l'invention, le choix du polymère est dicté par la nécessité d'obtenir un diaphragme qui résiste aux conditions chimiques et thermiques régnant normalement dans les cellules d'électrolyse. On choisit avantageusement des polymères contenant des unités monoméri-

ques fluorées dérivées d'oléfines, par exemple de l'éthylène ou du propylène, de préférence des polymères contenant au moins 50 %, et plus particulièrement au moins 75 %, de telles unités monomériques. Des polymères particulièrement adéquats sont ceux ne contenant que des unités monomériques dérivées de l'éthylène ou du propylène dont tous les atomes d'hydrogène ont été substitués par des

5 atomes de chlore ou de fluor.

A titre d'exemple, des polymères qui conviennent dans le cas où le diaphragme selon l'invention, est destiné à l'électrolyse de saumures de chlorure de sodium, sont ceux choisis parmi le polytétrafluoréthylène, le polychlorotrifluoréthylène, le polyfluorure de vinylidène, les copolymères d'éthylène et de chlorotrifluoréthylène, les copolymères d'éthylène et de tétrafluoréthylène, les copolymères de tétrafluoréthylène et de perfluoralkylvinyléther, les copolymères de chlorotrifluoréthylène et de fluorure de vinylidène, les copolymères d'hydropentafluorpropylène et de fluorure de vinylidène, les copolymères d'hexafluoroisobutylène et de fluorure de vinylidène, les copolymères de tétrafluoréthylène et de perfluorvinyléther sulfonyles.

Le liquide mis en œuvre pour former la suspension du polymère fibreux peut être tout hydrocarbure halogéné qui, dans les conditions de travail mises en œuvre pour fabriquer la feuille poreuse, est liquide et ne modifie pas de manière substantielle la structure fibreuse du polymère, en particulier la structure des fibrilles dans le cas où le polymère est à l'état de fibrilles. Il peut donc consister en un hydrocarbure halogéné est normalement liquide ou gazeux dans les conditions normales de pression et de température. Dans le cas où on utilise un hydrocarbure halogéné qui est gazeux à la température de travail mise en œuvre pour fabriquer la feuille poreuse, il convient évidemment de travailler sous pression, dans un autoclave.

L'hydrocarbure halogéné peut par exemple être choisi parmi les hydrocarbures chlorés ou fluorés. Il est avantageusement choisi parmi les hydrocarbures acycliques saturés et les hydrocarbures éthyléniques, tels que par exemple le trichloréthylène, le perchloréthylène, le 1,1,1-trichloréthane, le chlorure de méthylène, le tétrachlorure de carbone, le trichlorotrifluoréthane.

L'hydrocarbure halogéné peut être utilisé à l'état pur ou, en variante, il peut être légèrement dilué avec de l'eau ou un autre milieu miscible. D'une manière générale, la quantité d'eau ou d'autre milieu miscible mélangé à l'hydrocarbure halogéné ne peut pas excéder 10 % du poids de l'hydrocarbure halogéné pur ; elle est de préférence inférieure à 5 % du poids de l'hydrocarbure halogéné pur.

Il est préféré, suivant l'invention, de choisir un polymère fibreux et un hydrocarbure halogéné dont les paramètres de solubilité respectifs sont différents l'un de l'autre de moins de $10\,229\text{ (J/m}^3)^{1/2}$, le paramètre de solubilité d'une substance étant, par définition, la racine carrée de son énergie de cohésion par unité de volume (Kirk-Othmer — Encyclopedia of Chemical Technology — 1971 — Supplément Volume — p. 889). On choisit avantageusement la matière polymérique fibreuse et le liquide organique de telle sorte que la différence entre leurs paramètres de solubilité respectifs soit comprise entre 3 068,7 et $6\,137,4\text{ (J/m}^3)^{1/2}$, le paramètre de solubilité de l'hydrocarbure halogéné étant de préférence supérieur à celui du polymère fibreux.

Toutes autres choses égales, on améliore considérablement l'aptitude du diaphragme à être mouillé par les électrolytes aqueux, notamment par les saumures de chlorure de sodium, lorsqu'on fait choix d'un hydrocarbure halogéné dont la tension superficielle n'excède pas 0,04 N/m et est de préférence inférieure à 0,03 N/m, tel que, par exemple, le tétrachlorure de carbone ou le 1,1,2-trichloréthane.

Selon l'invention, il est avantageux de régler la dispersion du polymère fibreux dans l'hydrocarbure halogéné pour que la teneur pondérale en polymère dans la suspension résultante soit comprise entre 0,2 et 25 %, de préférence entre 0,5 et 15 %. Des teneurs pondérales qui conviennent bien sont celles comprises entre 1 et 10 %.

Selon l'invention, il est également avantageux de soumettre la suspension à un battage qui a pour fonction de disperser le polymère fibreux dans l'hydrocarbure halogéné et de conférer, à l'aide de l'hydrocarbure halogéné, une cohésion mécanique intrinsèque à la feuille poreuse obtenue après décantation ou filtration de l'hydrocarbure halogéné. D'une manière générale, on règle l'intensité du battage pour que la feuille ainsi obtenue présente une cohésion suffisante pour permettre son utilisation en tant que diaphragme dans une cellule d'électrolyse. Des valeurs qui conviennent pour l'intensité du battage sont celles qui confèrent à la suspension de polymère fibreux dans l'hydrocarbure halogéné, un état de dispersion correspondant à un nombre de Schopper-Riegler compris entre 20 et 80, de préférence 30 et 75, tel que défini dans les normes SCAN-M3 : 65 et TAPPI T227m-58.

Les intensités de battage nécessaires pour obtenir ces valeurs du nombre de Schopper-Riegler dépendent de divers facteurs, parmi lesquels la nature du polymère fibreux et de l'hydrocarbure halogéné, ainsi que la concentration et la température de la suspension soumis au battage. Elles peuvent être facilement déterminées, dans chaque cas particulier, par un travail de routine.

Pendant le battage, la suspension organique du polymère fibreux peut être maintenue à une température inférieure, égale ou supérieure à la température ambiante. D'une manière générale, il convient de maintenir à tout moment la suspension à une température inférieure à la température de ramollissement du polymère fibreux. Il convient par ailleurs de régler la température et la pression pendant le battage pour éviter une vaporisation de l'hydrocarbure halogéné. D'une manière générale, des températures qui conviennent bien sont celles comprises entre 15 et 100 °C.

Pour exécuter le battage de la suspension, on peut par exemple faire usage d'un détrempeur (ou

« pulper » dans la littérature anglo-saxonne) du type de ceux communément utilisés dans l'industrie papetière et dont un exemplaire est décrit à titre d'exemple, dans le traité « Pulp and Paper Manufacture », vol. III, Mc Graw-Hill Book Company, 1970, page 156.

Pour former la feuille poreuse, il suffit, de manière connue en soi, de décanter ou de filtrer la suspension qui a été soumise au battage. On peut par exemple, à cet effet, former la feuille sur une toile ajourée, de laquelle on retire ensuite la feuille pour la disposer, après séchage, à titre de diaphragme dans la cellule d'électrolyse.

On préfère cependant former la feuille en filtrant la suspension précitée directement à travers un support ajouré du diaphragme en appliquant une technique du type de celle communément utilisée pour la fabrication de diaphragmes en amiante et décrite notamment dans les brevets Etats-Unis 1 865 152 au nom de K.E. STUART, du 28 juin 1932, et 3 344 053 au nom de NEIPERT et al., du 4 mai 1964. Le support ajouré du diaphragme peut avantageusement être la cathode ajourée de la cellule d'électrolyse. Ce mode de réalisation présente l'avantage de permettre la fabrication du diaphragme in situ sur des cathodes de forme compliquée, à surface non développable, par exemple du type de celles équipant les cellules d'électrolyse décrites dans les brevets français 2 223 083 du 28.3.1973 et 2 248 335 du 14.10.1974 au nom de la Demanderesse.

Suivant une variante préférée de ce mode de réalisation de la feuille du diaphragme, on exécute le battage de la suspension puis sa filtration à travers le support ajouré, dans un dispositif unique, connu en soi pour la fabrication des diaphragmes en amiante, du type de celui décrit dans le brevet français 2 308 702 du 25.4.1975 (SOLVAY & Cie).

Dans le cas particulier où on applique ce mode de réalisation de l'invention à la fabrication du diaphragme in situ sur un treillis cathodique profilé en forme de doigts parallèles, par exemple de type de ceux équipant les cellules d'électrolyse décrites dans les brevets français 2 223 083 et 2 248 335 précités, il est souhaitable d'utiliser la technique décrite dans le brevet Etats-Unis 3 970 041 déposé le 2.4.1975, au nom de Morton S. Kircher, qui consiste à engager des éléments de séparation entre les doigts cathodiques successifs pendant la formation de la feuille poreuse du diaphragme.

Il est avantageux, après avoir formé la feuille, de sécher celle-ci. On peut à cet effet utiliser toute technique de séchage connue, telle qu'un séchage à température ambiante, en atmosphère calme ou par dépression. On préfère toutefois, dans le cadre de l'invention, sécher la feuille en la chauffant à une température supérieure à 80 °C, mais inférieure à la température de ramollissement du polymère. La durée du séchage doit être suffisante pour que la teneur résiduelle en liquide organique dans la feuille soit ramenée sous 5 %, de préférence sous 2 % en poids.

Selon une variante avantageuse de l'invention, après avoir séché la feuille, on la soumet à un recuit à une température supérieure à 100 °C, mais inférieure à la température de ramollissement du polymère fibreux. On exécute avantageusement le recuit à au moins 200 °C pendant au moins 1 heure, de préférence au moins 10 heures. Des températures de recuit qui conviennent bien sont celles qui sont inférieures d'environ 5 à 15 °C par rapport à la température de ramollissement du polymère fibreux.

Le diaphragme mis en œuvre dans le procédé selon l'invention présente l'avantage d'avoir une bonne cohésion mécanique et d'être de dimensions stables pendant l'électrolyse. Il possède la propriété avantageuse d'une excellente aptitude à la mouillabilité par les électrolytes aqueux, notamment par les saumures de chlorure de sodium.

Dans une forme de réalisation avantageuse du diaphragme, la feuille poreuse précitée résultant du séchage et du recuit est soumise à un traitement avec un liquide dont la tension superficielle n'excède pas 0,04 N/m et est de préférence inférieure à 0,03 N/m.

Le diaphragme conforme à cette forme de réalisation particulière se caractérise par une mouillabilité optimum par les solutions aqueuses de chlorure des métaux alcalins telles que les saumures de chlorure de sodium.

Dans cette forme d'exécution préférée du diaphragme, le traitement de la feuille poreuse avec le liquide à faible tension superficielle peut être exécuté par toute technique d'imprégnation connue, par exemple par lavage ou immersion. On préfère cependant faire percoler le liquide de traitement à travers la feuille poreuse.

D'une manière générale, le traitement de la feuille avec le liquide à faible tension superficielle peut être exécuté à basse température, à température ambiante ou à haute température, sous une pression inférieure, égale ou supérieure à la pression atmosphérique.

Le liquide à faible tension superficielle peut être tout liquide organique ou inorganique qui, dans les conditions de traitement de la feuille, a une tension superficielle n'excédant pas 0,04 N/m et ne modifie pas de manière substantielle la structure fibreuse du polymère de la feuille.

Des liquides à faible tension superficielle qui conviennent particulièrement bien, dans le cadre de l'invention, sont ceux dont la tension superficielle est comprise entre 0,01 et 0,03 N/m, par exemple l'acétone, l'alcool éthylique, l'alcool méthylique, l'alcool isopropylique, le chloroforme, l'éther diéthylique, le tétrachlorure de carbone, l'ammoniaque.

En variante, on peut aussi faire usage de solutions aqueuses présentant la tension superficielle requise, par exemple de l'eau contenant un agent tensio-actif en quantité suffisante pour amener sa tension superficielle à 0,04 N/m au maximum, et de préférence sous 0,03 N/m.

Outre les propriétés avantageuses mentionnées plus haut, le diaphragme mis en œuvre dans le

procédé selon l'invention, présente la caractéristique particulièrement intéressante d'avoir généralement une perméabilité aux solutions aqueuses de chlorure de métal alcalin du même ordre de grandeur que celle des diaphragmes en amiante équipant normalement les cellules d'électrolyse de saumures de chlorure de sodium, de sorte qu'il convient bien pour être substitué aux diaphragmes en amiante des

5 cellules d'électrolyse existantes, par exemple du type de celles décrites dans les brevets français 2 164 623 du 12.12.1972, 2 223 083 du 28.3.1973, 2 230 441 du 27.3.1974 et 2 248 335 du 14.10.1974 (SOLVAY & Cie).

Le diaphragme mis en œuvre dans le procédé suivant l'invention présente par ailleurs la particularité intéressante et surprenante d'avoir, dès le début de son utilisation, les caractéristiques optimum requises

10 de mouillabilité et de perméabilité. Cette particularité du diaphragme apporte l'avantage appréciable que les cellules d'électrolyse de saumures de chlorure de sodium sont dorénavant capables de fonctionner en régime normal, avec un rendement énergétique optimum, dès le début de leur mise en service avec un nouveau diaphragme.

L'invention trouve une application intéressante pour l'électrolyse des saumures de chlorure de sodium.

15 sodium.

Dans une forme de réalisation particulièrement intéressante de l'invention, adaptée à l'électrolyse des saumures de chlorure de sodium, la surface spécifique de la feuille poreuse du diaphragme est comprise entre 0,5 et 40 m²/g, de préférence entre 1,5 et 20 m²/g ; sa perméabilité est par ailleurs avantageusement comprise entre 0,02 et 1 h⁻¹, de préférence entre 0,05 et 0,5 h⁻¹, la perméabilité de la

20 feuille poreuse étant définie par le débit (en cm³/h) de saumure saturée en chlorure de sodium à 80 °C, qui traverse une surface de la feuille de 1 cm², sous une pression hydrostatique correspondant à une colonne de saumure de 1 cm. Des valeurs comprises entre 5 et 15 m²/g pour la surface spécifique et entre 0,07 et 0,3 h⁻¹ pour la perméabilité conviennent particulièrement bien dans le cas de l'électrolyse de saumures concentrées de chlorure de sodium.

Les valeurs adéquates de la surface spécifique et de la perméabilité de la feuille formant le diaphragme peuvent facilement être obtenues par un choix judicieux des dimensions des fibres ou des fibrilles du polymère fibreux, de la nature de l'hydrocarbure halogéné, de la concentration de la suspension soumise au battage et de l'énergie de battage mise en œuvre.

Le diaphragme mis en œuvre dans le procédé suivant l'invention peut éventuellement contenir, en

30 plus du polymère fibreux, d'autres constituants habituels des diaphragmes perméables, tels que des fibres inorganiques (par exemple des fibres d'amiante) ou des additifs destinés à renforcer certaines propriétés du diaphragme ou à lui conférer des propriétés supplémentaires, par exemple des particules de bioxyde de titane ou de titanate de baryum, ou des agents tensio-actifs, de préférence fluorés, tels que des acides gras fluorés ou perfluorés, des acides sulfoniques fluorés ou perfluorés ou des sels de ces

35 acides.

Pour incorporer ces constituants additionnels au diaphragme, on peut par exemple les introduire tels quels à l'état particulaire dans la suspension du polymère fibreux après ou, de préférence, avant de soumettre celle-ci au battage. En variante, on peut utiliser un polymère fibreux qui contient déjà de tels additifs à titre de charge.

L'intérêt de l'invention va ressortir des quelques exemples d'application suivants.

40

Les exemples 1 à 6 qui vont suivre concernent des procédés d'électrolyse avec des diaphragmes à base de fibrilles constituées à partir de polymères de marque Halar (vendus par Allied Chemical Corp.), qui sont des copolymères d'éthylène et de chlorotrifluoréthylène. Les fibrilles utilisées ont été obtenues en soumettant un mélange biphasique du polymère à l'état fondu et d'un solvant approprié, à une détente

45 brusque au travers d'un orifice de faible section, comme décrit dans les brevets français 1 596 107 du 13 décembre 1968, 2 148 449 et 2 148 450 du 1^{er} août 1972 et dans les brevets belges 811 778 du 1^{er} mars 1974 et 824 844 du 17 janvier 1975 (SOLVAY & Cie).

Première série d'essais (conformes à l'invention).

50

Les exemples 1 à 3 qui vont suivre sont conformes à l'invention

Exemple 1

55

Pour fabriquer les diaphragmes, on a dispersé les fibrilles, obtenues de la manière décrite ci-dessus, dans du perchloréthylène de manière à former 9 l d'une suspension contenant 1 % en poids de fibrilles. On a soumis la suspension, à température ambiante et pression atmosphérique, à un battage dans un

60 détrempeur conventionnel de l'industrie papetière, pendant 1 min 30. La suspension organique de polymère présentait, après le battage, un état de dispersion correspondant à un nombre de Schopper-Riegler compris entre 55 et 60. On a ensuite filtré la suspension à travers une toile ajourée circulaire de 113 cm², en provoquant à cet effet une dépression de 50 mm sous le treillis, pendant 3 minutes. La feuille poreuse recueillie sur la toile a été séchée sur celle-ci, par chauffage à 90 °C pendant une heure.

Les diaphragmes recueillis à l'issue du séchage avaient une surface spécifique égale à 3 m²/g.

65

Soumis à un essai de traction, ils ont présenté, en moyenne les caractéristiques mécaniques suivantes :

charge de rupture : $3,737\,61 \cdot 10^6 \text{ Pa/cm}^2$

taux d'allongement à la rupture : 12,2 %

5

On a soumis un des diaphragmes ainsi obtenus à un essai d'électrolyse dans une cellule de laboratoire. Celle-ci comprenait une cathode verticale circulaire de 113 cm^2 , formée d'un treillis en acier doux et une anode disposée verticalement vis-à-vis de la cathode et formée d'une plaque circulaire en titane de 113 cm^2 , portant un revêtement actif constitué d'un mélange équimolaire de dioxyde de ruthénium et de dioxyde de titane. La distance entre l'anode et la cathode était de 5 mm et le diaphragme a été posé tel quel sur la cathode, en regard de l'anode.

10

On a procédé, dans la cellule équipée du diaphragme, à l'électrolyse d'une saumure à 85°C , contenant 255 g de chlorure de sodium par kg, sous une densité de courant constante, égale à 2 kA/m^2 d'anode. Avant le démarrage de l'électrolyse, le diaphragme présentait une perméabilité égale à $0,11 \text{ h}^{-1}$, telle que définie par la relation :

15

$$K = Q/(S \times H),$$

où

20

Q désigne le débit de saumure à travers le diaphragme (en cm^3/h) ;

S désigne la section du diaphragme (en cm^2) ;

H désigne la pression hydrostatique de saumure sur le diaphragme, exprimée en cm de colonne de saumure.

25

On a consigné au tableau I suivant, l'évolution de la perméabilité du diaphragme, de la tension d'électrolyse, relevée aux bornes de la cellule et du rendement de courant, la lessive caustique sortant de la cellule contenant 10 % en poids d'hydroxyde de sodium.

Tableau I

30

35

40

Durée d'électrolyse (jours)	Perméabilité (h^{-1})	Tension (V)	Rendement (%)
0	0,11	-	-
1	0,09	3,58	98
4	0,09	3,58	98
20	0,08	3,62	98
100	0,07	3,45	98

45

A l'issue de la période d'essais de 100 jours, le diaphragme était toujours en service.

Exemple 2

50

On a répété l'essai de l'exemple 1, à la seule différence près qu'à l'issue du séchage, la feuille du diaphragme a été soumise à un recuit à 200°C pendant 24 h.

Les diaphragmes obtenus avaient une surface spécifique égale à $1,9 \text{ m}^2/\text{g}$. Ils ont présenté les caractéristiques mécaniques suivantes :

55

charge de rupture : $9,162\,54 \cdot 10^6 \text{ Pa/cm}^2$

allongement à la rupture : 31,5 %

Les résultats d'électrolyse sont consignés au tableau II ci-dessous.

60

(voir Tableau II page 7)

65

Tableau II

Durée d'électrolyse (jours)	Perméabilité (h ⁻¹)	Tension (V)	Rendement (%)
0	0,07	-	-
1	0,07	3,80	98
16	0,06	3,74	98
46	0,09	3,56	91

A l'issue des 46 jours, le diaphragme était toujours en service.

Exemple 3

On a fabriqué, de la manière décrite à l'exemple 1, un diaphragme contenant 30 % en poids de fibrilles et 70 % en poids de particules de bioxyde de titane. A l'issue du battage, qui a duré 1 min 30, la suspension organique de polymère fibreux et de bioxyde de titane présentait un état de dispersion correspondant à un nombre de Schopper-Riegler égal à 43.

Soumis à un essai de traction, le diaphragme recueilli à l'issue du séchage a présenté les caractéristiques mécaniques suivantes :

Charge de rupture : $1,216\,44 \cdot 10^6$ Pa/cm²

Allongement à la rupture : 6 %

Les résultats d'électrolyse sont consignés au tableau III.

Tableau III

Durée d'électrolyse (jours)	Perméabilité (h ⁻¹)	Tension (V)	Rendement (%)
0	0,73	-	-
1	0,80	3,01	-
7	0,70	2,94	93

A l'issue de la période d'essai de 7 jours, le diaphragme était toujours en service.

Les résultats des essais des exemples 1 à 3 montrent que les diaphragmes mis en œuvre dans le procédé suivant l'invention présentent une bonne résistance mécanique, permettant leur utilisation normale en électrolyse. Les résultats d'électrolyse obtenus avec de tels diaphragmes sont au moins comparables à ceux obtenus avec les meilleurs diaphragmes en amiante. On observe par ailleurs que la perméabilité des diaphragmes et les résultats d'électrolyse restent pratiquement inchangés pendant toute la durée de l'électrolyse, ce qui permet de faire fonctionner les cellules en régime normal dès l'instant du démarrage de l'électrolyse.

Deuxième série d'essais (essais comparatifs).

Exemple 4

On a fabriqué un diaphragme en appliquant la méthode exposée à l'exemple 1, mais en utilisant cette fois, contrairement à l'invention, de l'eau à la place de perchloréthylène pour former la suspension de fibrilles. L'eau utilisée contenait 1 % en poids de produit FLUORAD FC-170 (3M Company), qui est un agent tensio-actif fluoré. La durée du battage de la suspension aqueuse de fibrilles a été de 1 min 30, comme dans les essais des exemples 1 à 3.

Soumis à un essai de traction, le diaphragme recueilli à l'issue du séchage s'est caractérisé par une charge de rupture égale à $1,962 \cdot 10^4$ Pa/cm².

Exemple 5

On a répété l'essai de l'exemple 4, mais en allongeant la durée du battage qui, ici, a été d'une heure.
Le diaphragme recueilli à l'issue du séchage n'a pas présenté une charge de rupture supérieure à
5 celle du diaphragme de l'exemple 4.

Exemple 6

On a répété l'essai de l'exemple 4, à la seule différence près qu'à l'issue du séchage, la feuille du
diaphragme a été soumise à un recuit à 200 °C pendant 24 heures.
10 Le diaphragme obtenu a présenté une charge de rupture à la traction égale à $1,1772 \cdot 10^5$ Pa/cm².
Une comparaison des résultats des exemples 1 à 3 avec ceux des exemples 4 à 6 fait immédiatement
apparaître l'intérêt de l'invention.

15 **Revendications**

1. Procédé d'électrolyse d'une solution aqueuse de chlorure de métal alcalin dans une cellule à diaphragme, caractérisé en ce qu'on met en œuvre un diaphragme qui consiste en une feuille poreuse en polymère fluoré fibreux, obtenu au départ d'une suspension du polymère fibreux dans un hydrocarbure halogéné liquide.
- 20 2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le polymère fibreux consiste en des fibrilles.
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le polymère fibreux et l'hydrocarbure halogéné liquide sont choisis en sorte que la différence entre leurs paramètres de solubilité respectifs soit inférieure à $10\,229\text{ (J/m}^3)^{1/2}$.
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que l'hydrocarbure halogéné liquide est choisi parmi ceux ayant une tension superficielle égale à 0,04 N/m au maximum.
5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que la feuille poreuse est obtenue à partir d'une suspension du polymère fibreux dans l'hydrocarbure halogéné contenant de 1 à 10 % en poids dudit polymère fibreux.
- 30 6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que la feuille poreuse est obtenue en soumettant la suspension du polymère fibreux à un battage de manière à ce qu'elle présente un nombre de Schopper-Riegler compris entre 30 et 75.
7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce qu'on met en œuvre
35 une feuille poreuse qui a subi successivement un séchage, un recuit à au moins 100 °C pendant au moins une heure, puis un traitement avec un liquide ayant une tension superficielle égale à 0,04 N/m au maximum.

40 **Claims**

1. Process for the electrolysis of an aqueous solution of an alkali metal chloride in a diaphragm cell, characterised in that use is made of a diaphragm which consists of a porous sheet made of a fibrous fluoro polymer initially obtained from a suspension of the fibrous polymer in a liquid halogenated
45 hydrocarbon.
2. Process according to Claim 1, characterised in that the fibrous polymer consists of fibrils.
3. Process according to Claim 1 or 2, characterised in that the fibrous polymer and the liquid halogenated hydrocarbon are chosen so that the difference between their respective solubility parameters is less than $10\,229\text{ (J/m}^3)^{1/2}$.
- 50 4. Process according to any one of Claims 1 to 3, characterised in that the liquid halogenated hydrocarbon is chosen from those with a surface tension not exceeding 0.04 N/m.
5. Process according to any one of Claims 1 to 4, characterised in that the porous sheet is obtained from a suspension of the fibrous polymer in the halogenated hydrocarbon containing from 1 to 10 % by weight of the said fibrous polymer.
- 55 6. Process according to any one of Claims 1 to 5, characterised in that the porous sheet is obtained by subjecting the suspension of the fibrous polymer to beating so that it has a Schopper-Riegler number of between 30 and 75.
7. Process according to any one of Claims 1 to 6, characterised in that use is made of a porous sheet which has successively undergone drying reheating at least 100 °C for at least one hour, and then
60 treatment with a liquid with a surface tension not exceeding 0.04 N/m.

Patentansprüche

- 65 1. Verfahren zur Elektrolyse einer wässrigen Alkalimetallchloridlösung in einer Diaphragma-Zelle,

dadurch gekennzeichnet, daß man ein Diaphragma einsetzt bestehend aus einem porösen Blatt aus einem faserigen, fluorierten Polymeren erhalten ausgehend von einer Suspension des faserigen Polymeren in einem flüssigen halogenierten Kohlenwasserstoff.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das faserige Polymere aus Fibrillen besteht.

3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das faserige Polymere und der flüssige, halogenierte Kohlenwasserstoff ausgewählt werden nach dem Gesichtspunkt, daß der Unterschied zwischen ihren jeweiligen Löslichkeitsparametern unterhalb von $10\ 229\ (\text{J}/\text{m}^3)^{1/2}$ liegt.

4. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der flüssige, halogenierte Kohlenwasserstoff unter solchen ausgewählt wird, die eine Oberflächenspannung von maximal 0,04 N/m besitzen.

5. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das poröse Blatt erhalten ist ausgehend von einer Suspension des faserigen Polymeren in dem halogenierten Kohlenwasserstoff enthaltend 1 bis 10 Gew.-% dieses faserigen Polymeren.

6. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das poröse Blatt erhalten ist indem die Suspension des faserigen Polymeren einer Schlagbehandlung derart ausgesetzt wird, daß ein Schopper-Riegler Wert von 30 bis 75 gegeben ist.

7. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man ein poröses Blatt einsetzt, welches nacheinander eine Trocknung, eine Wiedererwärmung auf wenigstens 100 °C während wenigstens einer Stunde und sodann eine Behandlung mit einer Flüssigkeit, die eine Oberflächenspannung von maximal 0,04 N/m besitzt, durchlaufen hat.

25

30

35

40

45

50

55

60

65