

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

(11) N° de publication : **2 602 802**
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)
(21) N° d'enregistrement national : **87 11593**
(51) Int Cl⁴ : C 25 B 3/04.

(12) **DEMANDE DE BREVET D'INVENTION**

A1

(22) Date de dépôt : 14 août 1987.

(30) Priorité : US, 15 août 1986, n° 06/896 684.

(43) Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOPI « Brevets » n° 7 du 19 février 1988.

(60) Références à d'autres documents nationaux appa-
rentés :

(71) Demandeur(s) : Société dite : OLIN CORPORATION. —
US.

(72) Inventeur(s) : Ronald Lynnewood Dotson et Debra
Yvonne Hernandez.

(73) Titulaire(s) :

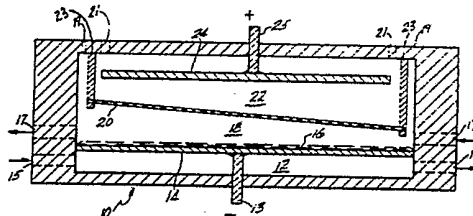
(74) Mandataire(s) : Cabinet Simonnot.

(54) Procédé de réduction électrochimique directe de l'acide nitrique en nitrate d'hydroxylamine.

(57) Procédé de réduction électrochimique directe de l'acide
nitrique en nitrate d'hydroxylamine.

Dans le compartiment cathodique 18 d'une cellule 10 d'élec-
trolyse comportant également un compartiment anodique 22,
un séparateur 20, une cathode 16 à mercure et une anode 24,
on introduit une solution aqueuse d'acide nitrique; on introduit
une solution d'anolyte (acide minéral dilué) dans le compart-
iment anodique 22, on électrolyse le catholyte à un potentiel de
cathode d'environ 0,5 à environ 1,4 volt (par rapport à une
électrode étalon au calomel) en maintenant au-dessous de
50 °C la température, pour produire une solution de nitrate
d'hydroxylamine que l'on récupère 17 du compartiment catho-
dique 18.

Application du nitrate d'hydroxylamine : composant de pro-
pergol liquide, réducteur en photographie.



FR 2 602 802 - A1

La présente invention concerne un procédé électrochimique pour la production de solutions aqueuses de composés de l'hydroxylamine. Plus particulièrement, la présente invention concerne la production électrochimique
5 de solutions aqueuses du nitrate d'hydroxylamine.

Le nitrate d'hydroxylamine sert, dans la purification du plutonium métallique, à titre d'un des constituants d'un propergol liquide, et à titre d'agent réducteur dans des applications photographiques. Dans certaines
10 de ces applications, il faut une forme hautement pure du composé.

Les procédés électrolytiques antérieurs ont électrolysé des solutions d'acide nitrique contenant des acides minéraux, comme l'acide sulfurique ou l'acide chlorhydrique,
15 pour former des sels d'hydroxylamine de ces acides. On a conduit les procédés dans une cellule d'électrolyse ayant une cathode en mercure et un diaphragme séparant la cathode de l'anode.

Le sel d'hydroxylamine produit par les procédés
20 d'électrolyse de l'art antérieur, peut être converti en du nitrate d'hydroxylamine à une faible concentration de la solution et à un état impur. Un procédé consiste à appliquer une électrodialyse, comme enseigné par Y. Chang et H.P. Gregor dans Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 20,
25 361-366 (1981). La réaction de double décomposition utilisée exige une cellule d'électrochimie comportant plusieurs compartiments et exigeant à la fois des membranes d'échange d'anions et des membranes d'échange de cations, ou bien des membranes bipolaires, ce qui suppose de forts investissements financiers et des frais élevés de l'énergie pour
30 le fonctionnement.

On a donc besoin d'un procédé électrolytique pour produire directement le nitrate d'hydroxylamine en l'absence d'autres sels. En outre, pour produire le nitrate
35 d'hydroxylamine, on a besoin d'un procédé exigeant moins d'investissements en capital et moins de frais de fonctionnement, notamment moins de frais énergétiques.

La présente invention a notamment pour objets de fournir un procédé électrolytique :

- pour la production directe du nitrate d'hydroxylamine ;
- 5 - pour la production de solutions, à haute pureté, du nitrate d'hydroxylamine ; et
- pour produire du nitrate d'hydroxylamine avec un investissement financier réduit et de moindres frais d'énergie pour le fonctionnement.

10 On atteint ces objets, et d'autres encore, de l'invention grâce à un procédé pour produire une solution de nitrate d'hydroxylamine dans une cellule d'électrochimie, comportant un compartiment de cathode, un compartiment d'anode, avec un séparateur entre le compartiment
15 de cathode et le compartiment d'anode, ce procédé comprenant :

- a) l'introduction, dans le compartiment cathodique, d'un catholyte consistant essentiellement en une solution aqueuse d'acide nitrique,
- 20 b) l'introduction d'un anolyte dans le compartiment anodique,
- c) l'électrolyse du catholyte, à un potentiel d'électrode cathodique compris entre environ 0,5 et environ 1,4 volt , par rapport à une électrode étalon au
25 calomel, tout en maintenant la température de réaction cathodique au-dessous de 50°C environ, pour produire une solution de nitrate d'hydroxylamine, et
- d) la récupération, à partir du compartiment cathodique, de la solution de nitrate d'hydroxylamine.

30 La figure unique annexée est une vue schématique d'une cellule d'électrolyse convenant pour servir avec le nouveau procédé de la présente invention.

Dans la figure, une cellule 10 d'électrolyse comprend un compartiment cathodique 18 et un compartiment
35 anodique 22, qui sont séparés par un séparateur 20. Le compartiment cathodique 18 comporte une cathode 16 contenant du mercure, qui est placée sur une plaque conduc-

trice 14. Le compartiment cathodique 18 comporte des entrées et sorties 17 pour permettre la recirculation de la solution aqueuse d'acide nitrique. La plaque conductrice 14 sert également de sommet ou plafond pour le compartiment 12 de refroidissement. Un conducteur 13 de courant pour la cathode est relié à la plaque conductrice 14. Le compartiment 12 de refroidissement comporte des entrées et sorties 15 pour l'introduction et l'enlèvement de l'agent de refroidissement. Les gaz produits dans le compartiment cathodique 18 sont enlevés par des sorties 19. Le compartiment anodique 22 contient une anode 24, et comporte des entrées et sorties 21 pour introduire et enlever l'anolyte. Un conducteur 25 de courant pour l'anode est relié à l'anode 24. Des parois latérales, 23 servent d'enceintes pour le compartiment anodique 22 ainsi que de supports pour le séparateur 20.

De façon plus détaillée, dans le nouveau procédé de la présente invention, on envoie une solution aqueuse d'acide nitrique alimenter le compartiment cathodique d'une cellule d'électrolyse. La solution aqueuse peut contenir n'importe quelle concentration de HNO_3 convenant pour une électrolyse en vue de produire du nitrate d'hydroxylamine. Comme l'acide nitrique est un agent oxydant fort, la solution servant de catholyte dans le compartiment cathodique doit avoir une concentration uniforme ou homogène, de façon que des gradients localisés de pH et des niveaux élevés de NO_3^- ne provoquent pas une oxydation du produit. La solution de catholyte est essentiellement dépourvue d'autres acides minéraux, comme l'acide chlorhydrique ou l'acide sulfurique.

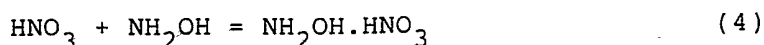
Pendant l'électrolyse, on pense que les réactions voulues se déroulent à la cathode, comme indiqué dans les équations suivantes :



les équations (1) et (2) étant résumées par :



L'hydroxylamine (NH_2OH) produite est ensuite protonée pour sa stabilisation avec HNO_3 , selon l'équation :

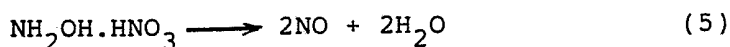


5 Si les équations (3) et (4) semblent indiquer qu'il faut des quantités stœchiométriques d'acide nitrique pour produire le nitrate d'hydroxylamine pendant le fonctionnement du procédé d'électrolyse, on maintient cependant dans le catholyte un excès d'acide nitrique, 10 qui est d'environ 0,1 à 2,0, de préférence environ 0,5 à environ 1,6 et encore mieux environ 1,0 à environ 1,5 mole par litre.

Dans une forme préférée de réalisation, on retire en continu la solution du compartiment cathodique et, 15 après addition d'un supplément de HNO_3 nécessaire pour maintenir les concentrations indiquées ci-dessus, on fait à nouveau circuler cette solution de catholyte vers le compartiment cathodique.

On maintient à une valeur inférieure à 50°C 20 environ, par exemple dans la gamme allant d'environ 15° à 30°C , la température de la solution de catholyte. On peut effectuer un refroidissement par n'importe quel moyen convenable, ce qui comprend un refroidissement de la plaque de support de cathode comme présenté sur la figure 25 unique annexée, ou un refroidissement direct du catholyte ou de la cathode, par exemple, quand le mercure constitue la matière formant la cathode.

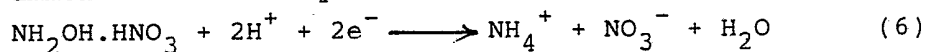
Si la température du catholyte est supérieure à 50°C environ ou s'il y a présence d'oxygène dans le 30 catholyte, une formation non souhaitée d'oxyde nitrique peut se produire, comme représenté par l'équation :



On conduit la mise en oeuvre du nouveau procédé de la présente invention d'une façon qui évite le dégagement de fortes quantités d'hydrogène gazeux. Une façon 35 préférée, selon l'invention, consiste à régler le potentiel de la cathode. Des potentiels de cathode convenables

sont ceux approximativement égaux ou inférieurs à la sur-
tension d'hydrogène pour la cathode utilisée. Par exemple,
quand le mercure constitue la cathode, les potentiels
d'électrode se situent entre environ 0,5 et environ 1,40
5 volt par rapport à une électrode étalon au calomel. Des
potentiels préférés pour la cathode se situent dans la
gamme allant d'environ 0,7 à environ 1,30 volt .

Quand on utilise une cathode en mercure à des
potentiels d'électrode supérieurs à environ 1,40 volt ,
10 le nitrate d'hydroxylamine peut être réduit en nitrate
d'ammonium selon l'équation :



La surtension d'hydrogène constatée dans chaque
cas à une cathode dépend de nombreux facteurs, compre-
15 nant la densité de courant, le pH local, la température,
la présence ou l'absence d'un électrolyte fort et, en
particulier quand on utilise des cathodes en mercure,
du degré de contamination de la surface de mercure par
des impuretés métalliques. En raison de ces divers fac-
20 teurs, on peut tolérer dans le procédé de la présente
invention un peu de formation d'hydrogène gazeux.

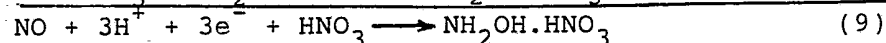
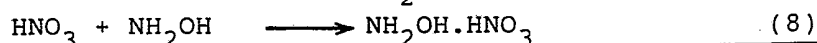
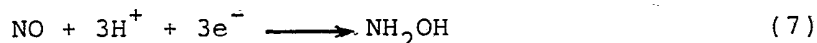
L'anolyte est une solution aqueuse d'acide miné-
ral capable de fournir des protons au catholyte. Des
acides minéraux convenables comprennent l'acide nitrique,
25 l'acide chlorhydrique, l'acide phosphorique, l'acide sul-
furique, l'acide perchlorique, l'acide borique, et leurs
mélanges. On préfère comme anolyte une solution d'acide
nitrique, car elle n'introduit pas des impuretés non sou-
haitées dans le catholyte. Quand la pureté du nitrate
30 d'hydroxylamine produit ne constitue pas un facteur fon-
damental, on peut utiliser comme anolyte d'autres acides,
comme l'acide chlorhydrique ou sulfurique, à la condition
qu'ils n'introduisent pas, dans la solution du catholyte,
des quantités d'anions suffisantes pour former le sel
35 correspondant de l'hydroxylamine. Les concentrations de
l'acide dans l'anolyte ne sont pas fondamentales, et
l'on peut utiliser n'importe quelles concentrations con-

venables. On retire de préférence en continu l'anolyte du compartiment anodique et on fait circuler cet anolyte à nouveau vers le compartiment anodique, après avoir ajusté selon les besoins la concentration de l'acide.

5 On conduit le nouveau procédé de la présente invention à des densités de courant convenant pour produire des solutions concentrées du nitrate d'hydroxylamine. Par exemple, des densités de courant convenables à la cathode comprennent celles se situant entre environ
10 0,05 et environ 2, de préférence environ 0,2 à environ 1 kiloampère par mètre carré.

Les solutions de nitrate d'hydroxylamine produites par le procédé de la présente invention ont une grande pureté et, après concentration supplémentaire, elles con-
15 viennent pour servir dans un propergol liquide. Quand les solutions du produit doivent être concentrées, par exemple pour servir dans un propergol, il est nécessaire de régler soigneusement la concentration de l'acide nitrique en excès dans la solution du produit. On peut y par-
20 venir par l'une des diverses façons possibles.

Dans une forme de réalisation, on mélange au catholyte, ou à la solution du produit, un oxyde d'azote comme l'oxyde nitrique (NO) pour former du nitrate d'hydroxylamine cependant que l'on réduit la quantité
25 d'acide nitrique en excès, selon les équations suivantes:



Dans une forme préférée de réalisation, on peut
30 ajouter dans la cellule, ou mélanger à la solution du produit, de la vapeur d'hydroxylamine pour convertir l'excès d'acide nitrique en nitrate d'hydroxylamine, dans une réaction représentée par l'équation (4) ci-dessus.

Un moyen convenant pour introduire de la vapeur
35 d'hydroxylamine consiste à neutraliser une partie de la solution de nitrate d'hydroxylamine produite par le nouveau procédé de la présente invention. On introduit une

partie de la solution de nitrate d'hydroxylamine dans un réacteur dans lequel on ajoute un agent basique de neutralisation. Des agents convenant pour la neutralisation comprennent des matières basiques comme des hydroxydes de métaux alcalins, ou des résines d'échange d'anions. On maintient à une température inférieure à environ 20°C la réaction de neutralisation. Pour enlever la vapeur d'hydroxylamine produite, on introduit dans le réacteur un gaz inerte constituant un véhicule, tel que l'azote ou l'argon. On introduit ensuite le mélange gazeux ainsi formé, contenant de la vapeur d'hydroxylamine, dans un second réacteur pour la mélanger avec la solution de nitrate d'hydroxylamine et convertir l'excès d'acide nitrique présent dans la solution en du nitrate d'hydroxylamine supplémentaire. On ajoute des quantités de vapeur d'hydroxylamine suffisantes pour réduire à une concentration inférieure à environ 0,1 mole par litre l'acide nitrique présent en excès dans la solution de nitrate d'hydroxylamine.

La cellule d'électrolyse que l'on utilise dans le nouveau procédé de la présente invention comprend une cathode ayant une surtension d'hydrogène élevée, et un séparateur entre l'anode et la cathode. Des matières convenant pour la cathode sont celles qui favorisent efficacement la réaction de réduction tout en empêchant ou en réduisant à son minimum l'introduction d'impuretés dans les solutions du nitrate d'hydroxylamine. Des matières convenant pour constituer la cathode comprennent des métaux liquides, comme le mercure et des matières contenant du mercure, comme des amalgames de métaux alcalins, et du plomb amalgamé, et du gallium, et leurs mélanges, le mercure étant préféré. La pureté de la matière formant la cathode est importante pour éviter une décomposition quelconque du nitrate d'hydroxylamine produit. Les éléments formant la cellule, en particulier ceux présents dans le compartiment cathodique, doivent être réalisés en des matériaux capables de bien résister à la solution

acide de catholyte. Il convient d'éviter une contamination de la cathode et de la solution de catholyte par des métaux comme le cuivre, le fer, et les métaux du groupe du platine. En outre, une purification du mercure
5 présent dans la cathode contenant du mercure peut s'avérer souhaitable. Des procédés convenables pour purifier le mercure comprennent une purification à l'aide de solutions contenant de l'ammoniac, et une distillation, notamment.

10 Les séparateurs utilisables dans la cellule d'électrolyse comprennent ceux qui empêchent ou réduisent à son minimum le passage de gaz, d'anions, ou de quantités excessives d'eau du compartiment anodique dans le compartiment cathodique. Des matières convenant comme
15 séparateurs comprennent des membranes d'échange de cations et des séparateurs chimiquement stables pour batteries et accumulateurs.

Les membranes d'échange de cations que l'on choisit sont celles qui sont des membranes inertes et
20 flexibles, et qui sont essentiellement imperméables à l'écoulement hydrodynamique de l'électrolyte et au passage de tous les produits gazeux obtenus dans le compartiment anodique. On sait bien que les membranes d'échange de cations contiennent des groupes anioniques fixés, qui
25 permettent une intrusion et un échange de cations et excluent des anions, en provenance d'une source externe. De façon générale, la membrane résineuse, ou diaphragme, comporte, comme matrice, un polymère réticulé sur lequel sont fixés des radicaux chargés comme $-SO_3^-$ et leurs
30 mélanges avec $-COOH^-$. Les résines utilisables pour produire les membranes comprennent, par exemple, les fluorocarbones, les composés vinyliques, les polyoléfines et leurs copolymères. On préfère des membranes d'échange de cations comme celles constituées par des polymères
35 fluorocarbonées ayant plusieurs groupes acides sulfoniques ou groupes acides carboxyliques latéraux ou pendants ou comportant des mélanges de groupes acides sulfoni-

niques et de groupes acides carboxyliques, et des membranes en des composés vinyliques comme le divinylbenzène. Les expressions "groupes acides sulfoniques", et "groupes acides carboxyliques" sont supposées inclure des sels
5 d'un acide sulfonique ou des sels d'un acide carboxylique que l'on obtient par des processus comme une hydrolyse.

On préfère surtout des membranes qui ont des structures homogènes, par exemple des membranes à couche simple de polymères fluorocarbonés comportant plusieurs
10 groupes acides sulfoniques latéraux ou pendants.

Des membranes d'échange de cations convenables sont vendues à l'échelle commerciale par Ionics, Inc., par E.I. DuPont de Nemours & Co, Inc., sous la marque commerciale "Nafion", et par "the Asahi Chemical Company"
15 sous la marque commerciale "Aciplex".

Des anodes convenant pour servir dans le nouveau procédé électrochimique pour produire du nitrate d'hydroxylamine comprennent, par exemple, des métaux du groupe ou de la famille du platine comme le platine, le ruthénium ou l'iridium, des métaux pour vannes ou soupapes
20 revêtus de métaux du groupe du platine ou de leurs composés, du graphite à haute pureté, ou "Ebonex"^(R).

Le nouveau procédé de la présente invention produit directement des solutions hautement concentrées
25 de nitrate d'hydroxylamine de haute pureté, c'est-à-dire convenant pour servir dans un monopropérol.

Les exemples suivants illustrent le procédé de l'invention sans être nullement destinés à la limiter.

EXEMPLE 1

30 On utilise une cellule d'électrolyse ayant comme cathode une couche de mercure. La cathode recouvre le toit ou sommet, en "Hastelloy"^(R) C d'une chambre de refroidissement dans laquelle on fait circuler une solution de glycol comme agent de refroidissement. On place
35 au-dessus, et à une certaine distance du mercure, une membrane d'échange de cations "Nafion"^(R) 117, qui est un produit de E.I. DuPont de Nemours & Co., Inc). La

membrane est inclinée vers le bas à environ 10° de l'arrière de la cellule vers l'avant de la cellule pour faciliter le dégagement de gaz du compartiment cathodique. L'anode, qui est en niobium revêtu de platine, est placée

5 au-dessus de la membrane. On introduit continuellement dans le compartiment cathodique, au même débit que celui utilisé pour produire le nitrate d'hydroxylamine, de l'acide nitrique concentré (13M). On introduit dans le

10 compartiment anodique, comme anolyte, de l'acide nitrique dilué (1M). Pendant l'électrolyse, on maintient à une valeur moyenne de 25°C la température de la cathode. On conduit l'électrolyse à une tension de cathode comprise entre 0,7 et 1,2 volt par rapport à une électrode étalon au calomel, à une densité moyenne de courant de cathode

15 de 0,4 kA/m², pour produire une solution aqueuse de nitrate d'hydroxylamine (HAN) ayant une concentration finale de 4,2 moles/l et contenant un excès d'acide nitrique compris entre 0,5 et 1,3 mole /l. Le rendement du courant est en moyenne de 67 % pour la cellule fonctionnant à 981 A/h. La solution de nitrate d'hydroxylamine

20 produite contient 39 % en poids de $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HNO}_3$.

EXEMPLE 2

On utilise le mode opératoire de l'exemple 1, dans la cellule d'électrolyse décrite à l'exemple 1, sauf

25 que la membrane d'échange de cations que l'on utilise est "Nafion"^(R) 324 (produit vendu par E.I. DuPont de Nemours & Co., Inc.). On produit une solution aqueuse de nitrate d'hydroxylamine 2,18 molaire .

Il va de soi que, sans sortir du cadre de l'in-

30 vention, de nombreuses modifications peuvent être apportées au procédé et à la cellule pour produire directement par électrolyse une solution de nitrate d'hydroxylamine.

REVENDECATIONS

1. Procédé pour produire par électrolyse une solution de nitrate d'hydroxylamine dans une cellule (10) électrochimique comportant un compartiment cathodique (18), un
5 compartiment anodique (22), et un séparateur (20) entre le compartiment cathodique (18) et le compartiment anodique (22), procédé caractérisé en ce qu'il comprend les opérations consistant :

a) à introduire un catholyte, consistant essentiellement en une solution aqueuse d'acide nitrique, dans
10 le compartiment cathodique (18),

b) à introduire une solution d'anolyte dans le compartiment anodique (22),

c) à électrolyser le catholyte à un potentiel
15 de cathode compris entre environ 0,5 et environ 1,4 volt par rapport à une électrode étalon au calomel, tout en maintenant au-dessous d'environ 50°C la température de la réaction à la cathode, afin de produire une solution de nitrate d'hydroxylamine, et

20 d) à récupérer (17) la solution de nitrate d'hydroxylamine du compartiment cathodique (18).

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on maintient dans le catholyte un excès d'acide nitrique compris entre environ 0,1 et environ 2,0 moles
25 par litre.

3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'anolyte est une solution aqueuse d'acide minéral.

4. Procédé selon la revendication 1, dans lequel
30 on mélange de l'oxyde nitrique au catholyte.

5. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce qu'on maintient la cathode à une température allant d'environ 15 à environ 30°C.

6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé
35 en ce que le potentiel de cathode se situe entre environ 0,7 et environ 1,30 volt .

7. Procédé selon la revendication 3, dans lequel

la solution aqueuse d'un acide minéral est choisie parmi une solution d'acide nitrique, d'acide chlorhydrique, d'acide sulfurique, d'acide phosphorique, d'acide perchlorique, d'acide borique, ou de leurs mélanges.

5 8. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que l'excès d'acide nitrique se situe entre environ 0,5 et environ 1,6 mole par litre.

 9. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que la solution d'anolyte est une solution d'acide
10 nitrique.

 10. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce qu'on introduit de la vapeur d'hydroxylamine dans le compartiment cathodique (18).

 11. Procédé pour concentrer des solutions aqueu-
15 ses de nitrate d'hydroxylamine, contenant un excès d'acide nitrique supérieur à environ 0,1 mole par litre, procédé caractérisé en ce qu'il comprend les opérations consistant à

a) faire réagir une solution aqueuse de nitrate
20 d'hydroxylamine avec un agent basique de neutralisation pour produire de la vapeur d'hydroxylamine, et

b) mélanger la vapeur d'hydroxylamine aux solutions aqueuses de nitrate d'hydroxylamine contenant un excès d'acide nitrique, pour produire un supplément de
25 nitrate d'hydroxylamine et réduire à moins d'environ 0,1 mole par litre la concentration d'acide nitrique en excès.

 12. Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce que l'agent basique de neutralisation est un hydroxyde de métal alcalin ou une résine d'échange
30 d'anions.

 13. Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce qu'on maintient au-dessous d'environ 20°C la température de la réaction à l'étape a).

