(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Numéro de publication: **0 088 461**
A1

(12) DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(21) Numéro de dépôt: **83200233.1**

(22) Date de dépôt: **15.02.83**

(51) Int. Cl.³: **C 25 B 11/03**, C 25 B 9/00

(30) Priorité: **26.02.82 FR 8203374**

(43) Date de publication de la demande: **14.09.83**
Bulletin 83/37

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

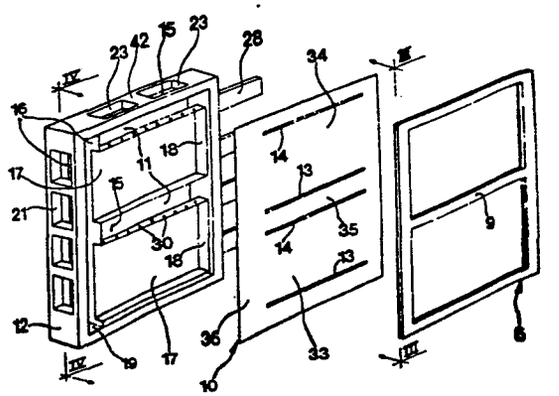
(71) Demandeur: **SOLVAY & Cie (Société Anonyme), Rue du Prince Albert, 33, B-1050 Bruxelles (BE)**

(72) Inventeur: **Detournay, Jean-Paul, Rue de Floreffe, 17, B-5760 Franière (BE)**
Inventeur: **Cabaraux, Emile, Rue du Reigersvliet, 37, B-1040 Bruxelles (BE)**

(54) Electrode pour la production de gaz par électrolyse et cellule d'électrolyse à membrane à perméabilité sélective.

(57) Electrode pour la production de gaz et cellule d'électrolyse à membrane à perméabilité sélective équipée d'une telle électrode, celle-ci comprenant une plaque (10) dont une face comprend au moins une zone d'électrolyse (33, 34) exempte d'ouvertures, disposée entre une ouverture inférieure (13) et une ouverture supérieure (14) qui sont reliées respectivement à un conduit (17) d'adduction d'électrolyte et à un conduit d'évacuation du gaz et de l'électrolyte débouchant dans une cheminée (15), disposés sur l'autre face de la plaque (10).

L'électrode et la cellule conviennent pour l'électrolyse de solutions aqueuses de chlorure de sodium.



EP 0 088 461 A1

Electrode pour la production de gaz par électrolyse et cellule d'électrolyse à membrane à perméabilité sélective

Cas S.82/1

SOLVAY & Cie (Société Anonyme)

La présente invention est relative à une électrode pour la production de gaz par électrolyse, ainsi qu'à une cellule d'électrolyse à membrane, à perméabilité sélective, équipée d'une telle électrode.

Des cellules d'électrolyse à membrane à perméabilité sélective sont bien connues en technique, où elles sont notamment exploitées pour la fabrication d'hydrogène et d'un halogène par électrolyse d'une solution aqueuse d'halogénure de métal alcalin, par exemple pour la production d'hydrogène, de chlore et d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium par électrolyse d'une saumure de chlorure de sodium. Elles sont généralement formées d'une alternance d'anodes et de cathodes verticales, entre lesquelles des membranes à perméabilité sélective sont interposées de manière à délimiter des chambres d'électrolyse qui sont alternativement anodiques et cathodiques et sont en communication avec des conduits d'adduction d'électrolytes et des enceintes pour la récupération des produits de l'électrolyse.

Ainsi, dans des cellules de ce type destinées à la production de chlore, d'hydrogène et d'une solution d'hydroxyde de sodium, les chambres anodiques sont en communication avec un conduit pour l'adduction d'une solution aqueuse concentrée de chlorure de sodium et avec une enceinte pour la récupération de chlore et d'une solution diluée de chlorure de sodium et les chambres cathodiques sont en communication avec un conduit d'adduction servant à l'introduction d'eau ou d'une solution diluée d'hydroxyde de sodium et avec une enceinte pour la récupération d'hydrogène et d'une solution concentrée d'hydroxyde de sodium.

Dans la conception et l'exploitation des cellules à membrane, on se heurte généralement à la difficulté de réaliser simultanément des productivités élevées et des rendements énergétiques acceptables. Cette difficulté est liée à l'émission continue d'un gaz aux élec-

trodes, dont une évacuation rapide n'est pas aisée et qui, de ce fait, perturbe l'écoulement des électrolytes et nuit au rendement énergétique de l'électrolyse.

Pour remédier à cette difficulté, on propose dans le brevet BE-A-840721 (ASAHI GLASS COMPANY Ltd), une cellule d'électrolyse dans laquelle les électrodes sont des feuilles planes verticales poreuses dont la face arrière constitue la paroi d'une boîte en communication, par sa base, avec un conduit d'adduction d'électrolyte et reliée, à son sommet, à un conduit d'évacuation du gaz produit. Dans cette cellule, la boîte sert de sas à la fois pour le passage de l'électrolyte du conduit d'adduction vers la face active de l'électrode et pour le passage du gaz produit vers le conduit d'évacuation.

Pendant le fonctionnement de cette cellule connue, la boîte et la chambre d'électrolyse délimitée entre la membrane et la face active de l'électrode sont balayées en permanence par un courant ascendant d'un mélange de gaz et d'électrolyte, dont la teneur en gaz va en augmentant de bas en haut. Cette particularité impose de limiter considérablement la hauteur de l'électrode et de la cellule, afin d'y éviter une turbulence exagérée qui endommagerait la membrane et empêcherait d'obtenir un rendement d'électrolyse acceptable. Toutes autres choses étant égales, cette cellule d'électrolyse connue présente de la sorte le désavantage de nécessiter un encombrement au sol important et d'imposer des coûts d'investissement élevés.

Dans le brevet US-A-1790249 (I.G.FARBENINDUSTRIE A.G.), on décrit une cellule d'électrolyse du même type, dans laquelle des déflecteurs horizontaux sont interposés entre la membrane et chaque électrode, pour forcer le gaz à quitter la chambre d'électrolyse et à passer dans une série de boîtes disposées derrière l'électrode ; ces boîtes communiquent entre elles et sont alimentées en électrolyte. Dans cette cellule connue, l'électrolyte contenu dans les boîtes de l'électrode et envoyé dans la chambre d'électrolyse est inévitablement chargé de gaz, ce qui nuit au bon fonctionnement de la cellule et à son rendement énergétique et impose de travailler sous des densités de courant réduites. Par ailleurs, la teneur en

gaz de l'électrolyte n'est pas uniforme d'une boîte à l'autre, les boîtes supérieures contenant généralement une quantité de gaz plus importante que les boîtes inférieures. Cette particularité de la cellule lui confère un fonctionnement non uniforme, imposant de limiter sa hauteur.

L'invention remédie aux désavantages des cellules d'électrolyse connues, en fournissant une électrode de conception nouvelle, qui améliore grandement l'efficacité des cellules d'électrolyse, spécialement des cellules à membrane à perméabilité sélective, en permettant tout à la fois une productivité élevée, un haut rendement énergétique et un encombrement au sol réduit.

En conséquence, l'invention concerne une électrode pour la production de gaz par électrolyse, comprenant une plaque verticale percée d'ouvertures pour le passage d'un électrolyte et du gaz, dans laquelle la plaque comprend, sur une face, au moins une zone d'électrolyse exempte d'ouvertures, entre une ouverture inférieure reliée à un conduit d'adduction de l'électrolyte et une ouverture supérieure reliée à un conduit d'évacuation du gaz et de l'électrolyte, les conduits étant disposés sur l'autre face de la plaque.

Dans l'électrode selon l'invention, la zone d'électrolyse est une zone superficielle de la plaque, qui participe effectivement à l'électrolyse et sur laquelle le gaz est généré.

Le choix du matériau de la plaque et de sa zone d'électrolyse dépend de la destination de l'électrode. Par exemple, dans le cas où l'électrode est destinée à servir d'anode pour la production de chlore par électrolyse d'une saumure de chlorure de sodium, on utilise avantageusement une plaque en un matériau filmogène choisi parmi le titane, le tantale, le tungstène, le niobium, le zirconium et les alliages de ces métaux, portant, dans sa zone d'électrolyse un revêtement conducteur en un matériau actif d'anode choisi parmi le platine, l'iridium, l'osmium, le palladium, le rhodium, le ruthénium, les alliages de ces métaux et les composés, par exemple les oxydes, de ces métaux. A titre d'exemple, le revêtement de l'anode peut avantageusement comprendre un des matériaux actifs d'anode décrits dans les brevets BE-A 769677, BE-A 769680, BE-A 784255 et BE-A 785605 (SOLVAY & Cie)..

Dans le cas où l'électrode selon l'invention est destinée à servir de cathode pour la production d'hydrogène par électrolyse de l'eau ou d'une solution aqueuse telle qu'une saumure de chlorure de sodium, la plaque peut être en acier doux ou en nickel, éventuellement recouverte, dans sa zone d'électrolyse, d'un revêtement conducteur actif choisi parmi les composés oxydés du type des spinelles, par exemple de la magnétite, ou obtenu par décomposition thermique d'un composé thermodécomposable d'un métal choisi parmi le cobalt, le fer, le manganèse et le nickel, comme suggéré dans les brevets FR-A 2434213 et FR-A 2460343 (SOLVAY & Cie).

Selon l'invention, la zone d'électrolyse de l'électrode est exempte d'ouvertures et est disposée entre une ouverture inférieure et une ouverture supérieure qui sont respectivement en communication avec un conduit d'adduction d'un électrolyte et avec un conduit d'évacuation de l'électrolyte et du gaz généré sur la zone d'électrolyse ; ces deux conduits sont disposés sur la face arrière de la plaque.

Dans l'électrode selon l'invention, l'ouverture inférieure et l'ouverture supérieure peuvent consister chacune en une ouverture unique de grande section ou en une pluralité d'orifices. Il est avantageux que les ouvertures s'étendent au maximum sur la largeur horizontale de la zone d'électrolyse. A cet effet, elles peuvent par exemple consister en un rectangle très allongé, horizontal ou légèrement incliné, ou en une rangée horizontale ou légèrement inclinée de plusieurs orifices tels que des perforations circulaires, ovales, carrées ou rectangulaires.

En général, la section globale de l'ouverture supérieure est choisie en fonction de celle de l'ouverture inférieure et de la hauteur de la zone d'électrolyse, de manière à assurer un écoulement régulier permanent de l'électrolyte et du gaz le long de la zone active de l'électrode.

La hauteur de la zone d'électrolyse est en général limitée de manière à assurer à son contact un écoulement ascendant régulier de l'électrolyte par gazosiphon et à réaliser une densité de courant acceptable sur toute sa superficie. Le choix de la hauteur optimum est conditionné par la recherche d'un compromis acceptable entre un

rendement énergétique d'électrolyse maximum, favorisé par une faible hauteur, et une productivité maximum pour un investissement minimum, favorisés par une grande hauteur.

En règle générale, le choix de la hauteur optimum de la zone d'électrolyse dépend de la nature du gaz à produire, de l'électrolyte mis en oeuvre et de la densité de courant choisie.

En pratique, on n'a pas intérêt à choisir une hauteur inférieure à 3 cm, car au-dessous de cette valeur, la hauteur de la zone d'électrolyse n'exerce plus d'influence notable sur l'écoulement de l'électrolyte et le rendement énergétique de l'électrolyse. Il est préférable par ailleurs d'éviter que la hauteur excède 50 cm, car l'écoulement de l'électrolyte devient alors exagérément turbulent et la répartition de la densité du courant d'électrolyse sur la zone d'électrolyse est fortement hétérogène.

Dans le cas d'une anode pour la production de chlore ou d'une cathode pour la production d'hydrogène par électrolyse d'une solution aqueuse concentrée de chlorure de sodium, il s'est avéré souhaitable de limiter la hauteur de la zone d'électrolyse sous 35 cm, et de préférence sous 25 cm, de bons résultats étant généralement obtenus pour une hauteur comprise entre 5 et 20 cm, et plus spécialement entre 8 et 15 cm.

L'électrode selon l'invention présente la particularité avantageuse d'avoir sa zone d'électrolyse alimentée avec un électrolyte exempt de gaz, à partir de sa partie inférieure, le gaz produit étant évacué avec l'électrolyte à la partie supérieure de la zone d'électrolyse. La disposition des conduits servant à l'adduction de l'électrolyte et à l'évacuation du gaz et de l'électrolyte sur la face arrière de la plaque, permet de prévoir sur celle-ci plusieurs zones d'électrolyse étagées, délimitées chacune entre une ouverture inférieure et une ouverture supérieure. Cette particularité de l'invention permet de réaliser des électrodes de grande hauteur présentant plusieurs zones d'électrolyse étagées de hauteur réduite, assurant de la sorte une productivité élevée avec un rendement énergétique maximum.

Dans une forme de réalisation particulière de l'électrode selon l'invention, appliquée au cas où la plaque de l'électrode comprend au moins deux zones d'électrolyse étagées, le conduit d'évacuation du gaz débouche dans une cheminée commune à toutes les zones d'électrolyse, délimitée entre la plaque, une cloison verticale disposée vis-à-vis de celle-ci et un cadre périphérique joignant la plaque à la cloison.

Cette forme de réalisation de l'invention présente l'avantage d'assurer une évacuation rapide et aisée du gaz produit et de provoquer un écoulement ascendant rapide de l'électrolyte le long des zones actives de la plaque, par gazosiphon. Toutes autres choses restant égales, cet écoulement ascendant est d'autant plus rapide que la plaque et la cheminée sont hautes et que le nombre de zones d'électrolyse est grand. A titre d'exemple, on a obtenu de bons résultats avec des électrodes conformes à l'invention, comprenant de trois à cinq zones d'électrolyse étagées, présentant chacune une hauteur comprise entre 8 et 15 cm.

On peut envisager des électrodes de plus grande hauteur, par exemple de deux mètres de haut ou plus, présentant de huit à douze zones d'électrolyse étagées ou davantage, dont la hauteur est fixée entre 5 et 15 cm. A capacité de production égale, le choix d'électrodes de grande hauteur comprenant un grand nombre de zones d'électrolyse permet de réduire la largeur des électrodes. Il en découle l'avantage d'une diminution des pertes de courant par effet Joule à travers les électrodes, dans le cas de cellules d'électrolyse où les électrodes sont alimentées en courant le long d'une arête latérale verticale.

Dans la forme de réalisation qui vient d'être décrite, de l'électrode selon l'invention, le conduit d'adduction d'électrolyte de chaque zone d'électrolyse consiste avantageusement en un conduit tubulaire disposé parallèlement à la plaque, à l'intérieur de la cheminée, et ouvert en regard de l'ouverture inférieure de ladite zone d'électrolyse.

Selon une variante avantageuse de cette forme de réalisation de l'invention l'électrode est une électrode unipolaire, dans

laquelle la cloison précitée comprend, sur sa face extérieure à la cheminée, au moins une zone d'électrolyse entre une ouverture supérieure en communication avec la cheminée et une ouverture inférieure en communication avec un conduit tubulaire d'adduction de l'électrolyte, logé dans la cheminée, parallèlement à la cloison.

L'électrode selon l'invention trouve une application particulièrement intéressante comme anode ou cathode pour la production d'un gaz dans une cellule d'électrolyse à membrane à perméabilité sélective.

L'invention concerne dès lors aussi une cellule d'électrolyse comprenant une membrane à perméabilité sélective interposée entre une paire d'électrodes verticales dont l'une au moins, qui est le siège d'une émission de gaz pendant l'électrolyse d'un électrolyte, est conforme à l'électrode décrite ci-avant, la cellule comprenant au moins une chambre d'électrolyse délimitée par la membrane, une électrode telle que décrite ci-avant et un joint périphérique interposé entre la membrane et l'électrode.

On entend, par membrane à perméabilité sélective, une membrane mince, non poreuse, comprenant une matière échangeuse d'ions. Le choix du matériau constituant la membrane et de sa matière échangeuse d'ions vont dépendre de la nature des électrolytes soumis à l'électrolyse et des produits que l'on cherche à obtenir. En règle générale le matériau de la membrane est choisi parmi ceux qui sont capables de résister aux conditions thermiques et chimiques régnant normalement dans la cellule pendant l'électrolyse, la matière échangeuse d'ions étant choisie parmi les matières échangeuses d'anions ou les matières échangeuses de cations, en fonction des opérations d'électrolyse auxquelles la cellule est destinée. Par exemple, dans le cas de cellules destinées à l'électrolyse de solutions aqueuses de chlorure de sodium pour la production de chlore, d'hydrogène et de solutions aqueuses d'hydroxyde de sodium, des membranes qui conviennent bien sont des membranes cationiques en polymère fluoré, de préférence perfluoré, contenant des groupements fonctionnels cationiques dérivés d'acides sulfoniques, d'acides

carboxyliques ou d'acides phosphoniques ou des mélanges de tels groupements fonctionnels. Des exemples de membranes de ce type sont celles décrites dans les brevets GB-A 1497748 et GB-A 1497749 (ASAHI KASEI KOGYO K.K.), GB-A 1518387, GB-A 1522877 et US-A 4126588 (ASAHI GLASS COMPANY Ltd) et GB-A 1402920 (DIAMOND SHAMROCK CORP). Des membranes particulièrement adaptées à cette application de la cellule selon l'invention sont celles connues sous les noms "NAFION" (DU PONT DE NEMOURS & Co) et "FLEMION" (ASAHI GLASS COMPANY Ltd).

Dans la cellule selon l'invention le joint d'étanchéité peut être réalisé en n'importe quel matériau élastique et inerte, capable de résister à l'environnement chimique et thermique régnant normalement dans la cellule pendant son exploitation ; sa résistance mécanique et son élasticité doivent être suffisantes pour qu'il résiste à la pression interne de la chambre d'électrolyse et assure une étanchéité efficace de celle-ci. Dans le cas de cellules pour l'électrolyse de saumures de chlorure de sodium, il peut par exemple être réalisé en un caoutchouc synthétique tel qu'un copolymère élastomère d'éthylène et de propylène connu sous la marque "DUTRAL" (MONTEDISON) ou un copolymère élastomère de fluorure de vinylidène et d'hexafluorpropylène, connu sous la marque "VITON" (E.I.DU PONT DE NEMOURS & Co).

Dans la cellule selon l'invention, les électrodes conformes à l'invention peuvent être du type monopolaire ou du type bipolaire.

Dans le cas particulier d'une cellule à électrodes monopolaires, celles-ci sont de préférence alimentées en courant le long d'une arête verticale. A cet effet, le cadre périphérique de l'électrode peut être en métal et connecté directement aux conducteurs électriques; en variante, ceux-ci peuvent être couplés à un prolongement latéral des plaques d'électrode auquel cas le cadre peut être indifféremment en métal ou en un matériau non conducteur de l'électricité.

Dans le cas d'une cellule à électrodes bipolaires, celles-ci sont formées chacune d'une paire de plaques telles que décrites plus haut, dont l'une est une plaque d'anode et l'autre, une plaque de cathode, les deux plaques étant assemblées de part et d'autre

d'un cadre périphérique et isolées par une paroi verticale hermétique à l'intérieur du cadre. La liaison électrique entre les deux plaques peut être assurée par le cadre, qui est alors en métal, ou par des conducteurs électriques joignant les plaques l'une à l'autre, à travers la paroi.

Dans une forme de réalisation préférée de la cellule selon l'invention, l'électrode conforme à l'invention, telle que décrite ci-avant, qui l'équipe, comprend une plaque présentant au moins deux zones d'électrolyse étagées, séparées par une zone inactive entre l'ouverture supérieure de la zone d'électrolyse inférieure et l'ouverture inférieure de la zone d'électrolyse supérieure, et le joint périphérique entre ladite plaque et la membrane comprend au moins une bande transversale interposée entre la membrane et la zone inactive de la plaque de l'électrode.

Dans cette forme de réalisation de la cellule selon l'invention, la bande transversale intermédiaire du joint d'étanchéité divise la chambre d'électrolyse en deux parties superposées correspondant chacune à une zone d'électrolyse individuelle de la plaque de l'électrode. Pendant l'électrolyse, chacune des parties précitées de la chambre d'électrolyse est alimentée individuellement en électrolyte à sa partie inférieure, via l'ouverture inférieure de la zone d'électrolyse correspondante, l'électrolyte y subit un déplacement ascendant par gazosiphon, par le gaz généré par l'électrolyse et est évacué avec celui-ci par l'ouverture supérieure de ladite zone d'électrolyse.

Des particularités et détails de l'invention ressortiront de la description suivante de quelques formes de réalisation de l'électrode et de la cellule d'électrolyse selon l'invention, en référence aux dessins annexés.

La figure 1 est une vue éclatée, en section longitudinale verticale d'une forme de réalisation particulière de la cellule selon l'invention.

La figure 2 est une perspective éclatée d'une anode de la cellule de la figure 1.

La figure 3 est une coupe selon le plan III-III des figures 1 et 2.

La figure 4 est une coupe selon le plan IV-IV des figures 1 et 2.

La figure 5 est une coupe selon le plan V-V de la figure 1.

La figure 6 est une vue en plan de la cellule des figures 1 à 5.

La figure 7 est une perspective éclatée d'une autre forme de réalisation de l'électrode selon l'invention.

Dans ces figures, des mêmes notations de référence désignent des éléments identiques.

La cellule représentée aux figures 1 à 6 est destinée à la production de chlore, d'hydrogène et d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium, par électrolyse d'une saumure de chlorure de sodium. Elle est du type filtre-presse et comprend une anode verticale d'extrémité 1 et une cathode verticale d'extrémité 2, entre lesquelles alternent des anodes verticale 3, des membranes 4 à perméabilité sélective et des cathodes 5. Les membranes 4 sont des membranes cationiques telles que celles connues sous les noms "NAFION" (DU PONT DE NEMOURS & Co) ou "FLEMION" (ASAHI GLASS Co) qui ont été explicitées plus haut. Elles sont maintenues écartées des anodes 1 et 3 et des cathodes 2 et 5 par des joints périphériques annulaires 6, de manière à délimiter des chambres anodiques 7 et des chambres cathodiques 8. Les joints 6 sont réalisés en un matériau élastique, étanche, non conducteur de l'électricité et capable de résister au chlore, par exemple en un copolymère élastomère d'éthylène et de propylène connu sous la marque "DUTRAL" (MONTEDISON). Ils comprennent une bande horizontale intermédiaire 9 qui divise les chambres anodiques 7 et cathodiques 8 en deux parties superposées.

L'anode d'extrémité 1, représentée en détail aux figures 2 à 4, est en forme de boîte et formée d'une plaque verticale 10 en titane et d'une cloison verticale 11 en titane reliées entre-elles par un cadre périphérique rigide 12 en titane. Sur sa face orientée vers la membrane 4, la plaque 10 comprend une zone d'électrolyse

inférieure 33, une zone d'électrolyse supérieure 34 et une zone inactive intermédiaire 35. Les zones d'électrolyse 33 et 34 s'étendent chacune entre une fente horizontale inférieure 13 et une fente horizontale supérieure 14 ; entre ces fentes, les zones d'électrolyse 33 et 34 sont exemptes d'ouvertures.

Les zones d'électrolyse 33 et 34 sont destinées à participer à la production de chlore par électrolyse d'une solution aqueuse de chlorure de sodium et elles portent à cet effet un revêtement conducteur formé d'un mélange d'oxyde de ruthénium et de dioxyde de titane.

La zone intermédiaire 35 est définie comme étant une zone inactive, car elle n'a pas pour fonction principale d'être le siège d'une production de chlore pendant l'électrolyse. Elle est destinée à recevoir la bande horizontale 9 du joint 6, pour isoler les deux parties de la chambre d'électrolyse.

La plaque 10 présente par ailleurs une bande marginale verticale 36 au-delà des fentes 13 et 14, dont le rôle sera exposé plus loin.

La zone inactive 35 et la bande latérale verticale 36 peuvent être exemptes de revêtement conducteur actif ou en porter un, comme les zones d'électrolyse 33 et 34.

Les fentes supérieures 14 des zones d'électrolyse 33 et 34 débouchent toutes les deux dans une cheminée commune 15 délimitée entre la plaque 10, la cloison 11, le cadre 12 et un panneau transversal vertical 16. Les fentes inférieures 13 débouchent chacune dans un conduit d'adduction tubulaire individuel 17 solidarisé à la face arrière de la plaque 10, à l'intérieur de la cheminée 15.

Les conduits tubulaires 17 sont obturés en 18 et débouchent à travers le panneau 16, dans une cavité commune 19 délimitée entre le panneau 16, le cadre 12, la cloison 11 et la bande verticale 36 de la plaque 10. La cavité 19 est en communication avec une chambre 20 (Fig. 4), via des orifices 21 ménagés dans un longeron vertical du cadre 12. Une tubulure 22 relie la chambre 20 à un adducteur général d'une solution aqueuse concentrée de chlorure de sodium, non représenté.

Des orifices 23, ménagés dans le longeron horizontal supérieure 42 du cadre 12 assurent la communication de la cheminée 15 avec la zone supérieure 24 de la chambre 20, qui est ouverte en 25 et est surmontée d'une enceinte 26 de grande section horizontale, servant à la récupération du chlore produit à l'anode pendant l'électrolyse et à la séparation de l'anolyte entraîné avec lui. Une tubulure 27 débouchant dans le fond de la chambre 20 sert à l'évacuation d'une fraction au moins de l'anolyte séparé du gaz qui s'échappe par une tubulure 46 au sommet de la chambre 26.

Des plats métalliques 28, par exemple en cuivre, sont soudés à un longeron vertical du cadre 12, pour permettre son couplage à une source de courant électrique, non représentée.

L'anode intermédiaire 3 (Fig. 1 et 5) se différencie de l'anode 1, uniquement en ce que la cloison 11 y est remplacée par une plaque 29 identique à la plaque 10 et percée de deux fentes horizontales 14 débouchant toutes les deux dans la cheminée 15 et de deux fentes horizontales 13 débouchant chacune dans un conduit tubulaire individuel 17.

La plaque 29 présente de la sorte aussi deux zones actives d'électrolyse 33 et 34 et une zone inactive 35 destinée à recevoir la bande intermédiaire 9 d'un joint 6.

Les cathodes 2 et 5 sont d'une construction similaire à celle des anodes 1 et 3, sauf qu'elles sont réalisées en acier ou en nickel. Aux figures 1, 5 et 6, les éléments constitutifs des cathodes 2 et 5 portent les mêmes numéros de référence que leurs homologues des anodes 1 et 3, avec un indice prime pour les différencier. Dans les cathodes, la tubulure 22' est raccordée à un adducteur général d'admission d'eau ou d'une solution diluée d'hydroxyde de sodium (contenant par exemple 10% en poids d'hydroxyde de sodium), la tubulure 27' sert à soutirer de la chambre 20' une solution aqueuse concentrée d'hydroxyde de sodium (contenant par exemple de l'ordre de 25 à 40% en poids d'hydroxyde de sodium) et la tubulure 46' sert à l'évacuation de l'hydrogène.

Dans la cellule représentée aux figures 5 et 6, les anodes 1 et 3 sont disposées tête-bêche par rapport aux cathodes 2 et 5, de

sorte que les enceintes 26' des cathodes soient disposées en face des enceintes correspondantes 26 des anodes. Cette disposition présente divers avantages : d'une part, elle s'accommode d'enceintes 26 et 26' de grande largeur, ce qui est favorable à une bonne séparation des gaz et des électrolytes ; d'autre part, tous les plats anodiques 28 sont situées d'un même côté de la cellule et tous les plats cathodiques 28' sont situés du côté opposé, ce qui simplifie leur connexion en dérivation à une source de courant continu. Cette disposition des anodes et des cathodes de la cellule selon l'invention facilite par ailleurs le couplage des tubulures 22, 22', 27 et 27' à quatre conduits généraux d'admission et d'évacuation des électrolytes.

Pendant le fonctionnement de la cellule représentée aux figures 1 à 6, les plats 28 des anodes sont couplés en dérivation à la borne positive d'une source de courant continu et les plats 28' des cathodes sont couplés en dérivation à la borne négative de cette source de courant. Une saumure concentrée de chlorure de sodium est introduite par les tubulures 22 dans les chambres 20 des anodes 1 et 3, d'où elle passe dans les conduits tubulaires 17, via les ouvertures 21 et la cavité 19. Des conduits 17, la saumure pénètre dans les chambres anodiques 7 par les fentes 13, où elle est électrolysée au contact des zones d'électrolyse 33 et 34 des plaques anodiques 10 et 29. Le chlore généré de la sorte dans les chambres anodiques 7 y soumet l'anolyte à un déplacement ascendant, par gazosiphon et en est évacué avec celui-ci par les fentes supérieures 14. De la cheminée 15, le chlore et l'anolyte passent dans la chambre 24 puis l'enceinte 26 où la variation brusque de section provoque la séparation du chlore et de l'anolyte. Le chlore s'échappe par la tubulure 46 et l'anolyte redescend dans la chambre 20 ; une fraction en est soutirée par la tubulure 27 et la fraction restante est recyclée dans les conduits tubulaires 17 avec la saumure provenant de la tubulure 22.

Simultanément, de l'eau ou une solution diluée d'hydroxyde de sodium est admise dans les chambres 20' des cathodes 2 et 5 par la tubulure 22', d'où elle passe dans les chambres cathodiques 8 via

les conduits tubulaires 17' et les fentes 13' des plaques cathodiques 10' et 29'. L'hydrogène généré par l'électrolyse dans les chambres cathodiques 8 s'y déplace de bas en haut et en est évacué avec le catholyte par les fentes 14' ; il passe successivement dans la cheminée 15' des cathodes, puis dans leur enceinte 26' où l'hydrogène est séparé du catholyte et évacué par la tubulure 46'. Le catholyte séparé dans l'enceinte 26' redescend dans la chambre 20' ; une fraction en est soutirée par la tubulure 27' tandis que la fraction restante est recyclée dans la cavité 19' et les conduits tubulaires 17', avec l'eau ou la solution diluée admise par la tubulure 22'.

Dans la cellule qui vient d'être décrite, le tirage naturel des cheminées 15 et 15' est généralement suffisant pour assurer l'écoulement ascendant des électrolytes dans les chambres anodiques 7 et cathodiques 8. Au besoin, pour accélérer davantage cet écoulement et augmenter la productivité de la cellule, on peut prévoir un ventilateur dans un collecteur général, non représenté, commun aux tubulures 46 (46').

Dans une variante avantageuse de l'électrode et de la cellule d'électrolyse qui viennent d'être décrites en référence aux figures 1 à 6, les conduits tubulaires 17 et 17' sont percés d'une rangée de trous 30 dans leur partie supérieure, pour assurer un dégazage de l'électrolyte circulant dans ces conduits.

Selon une autre variante avantageuse de la cellule selon l'invention, des éléments d'espacement sont disposés entre les membranes 4 et les plaques d'électrode 10, 29, 10', 29', ces éléments d'espacement consistant en des tiges verticales 31 ou obliques 32 (Fig.3), qui sont fixées parallèlement à ces plaques par engagement de leurs extrémités libres dans des trous ménagés dans les plaques. Ces tiges peuvent par exemple être en titane dans le cas des anodes et en acier ou en nickel dans le cas des cathodes. Elles peuvent aussi être en un matériau polymérique, par exemple en polytétrafluoréthylène.

Dans une forme d'exécution modifiée de cette variante de l'invention, les tiges d'espacement 31 et 32 sont remplacées par des bandes étroites, verticales ou obliques, des joints 6.

On a représenté à la figure 7 une forme de réalisation modifiée de l'anode d'extrémité 1 de la cellule de la figure 1.

Dans l'anode de la figure 7, la plaque 10 comprend quatre zones d'électrolyse étagées 33, 34, 37 et 38, séparées par trois zones inactives 35 et percées chacune d'une paire d'ouvertures 13 et 14 qui seront décrites en détail plus loin. Dans le cadre 12, deux panneaux transversaux verticaux 16 joignent la plaque 10 à la cloison 11 et séparent ainsi la cheminée 15 de deux cavités marginales 19 reliées entre elles par quatre conduits tubulaires horizontaux 17 appliqués contre la plaque 10 en regard des ouvertures 13.

Les ouvertures 13 servent à l'admission de l'électrolyte sur les zones d'électrolyse 33, 34, 37 et 38 et comprennent une fente horizontale en regard des conduits tubulaires 17 et des prolongements 39 dans les bandes marginales verticales 36 de la plaque 10, en regard des cavités 19.

Les ouvertures 14 servent à l'évacuation du chlore et de l'anolyte et consistent en des fentes horizontales en regard de la cheminée 15, comme dans la forme d'exécution des figures 2 à 5. Ces fentes 14 s'arrêtent en deça des bandes marginales 36, de sorte qu'elles ne communiquent pas avec les cavités 19.

Le joint 6 comprend trois bandes transversales intermédiaires 9 qui comprennent chacune un élément horizontal 40 engagé entre une paire de fentes 13 et 14 et deux éléments d'extrémité inclinés 41 dont le rôle sera exposé plus loin.

Dans les zones d'électrolyse 34, 37 et 38, les prolongements 39 des fentes 13 sont de préférence inclinés dans le même sens que les éléments 41 du joint 6.

Le longeron horizontal supérieur 42 du cadre 12 est percé d'un orifice central 23 en regard de la cheminée 15 et d'une paire d'orifices 21 en regard des deux cavités 19. Les orifices 21 et 23 débouchent dans une chambre commune de grande section, non représentée, surmontant le cadre 12 et analogue aux chambres 26 de la cellule des figures 1 à 6, ladite chambre étant en communication, à sa partie supérieure, avec un orifice d'évacuation du chlore et,

à sa partie inférieure, près du longeron 42 du cadre 12, avec une tubulure d'adduction d'une solution aqueuse concentrée de chlorure de sodium.

La plaque 10 est par ailleurs prolongée, au delà du cadre 12, par une bande marginale verticale 45, destinée à la raccorder à une source de courant continu.

Le cadre 12 peut être indifféremment en métal, par exemple en titane, ou en un matériau non conducteur de l'électricité, par exemple en polytétrafluoréthylène.

Pendant le fonctionnement d'une cellule d'électrolyse conforme à l'invention, équipée de l'anode de la figure 7, les deux cavités 19 et les conduits tubulaires 17 sont remplis en permanence d'une solution aqueuse concentrée de chlorure de sodium introduite en continu par les orifices 21. Sous l'effet de la pression hydrostatique, la solution traverse les fentes 13 et leurs prolongements 39 et est entraînée de bas en haut le long des zones d'électrolyse 33, 34, 37 et 38 de la plaque 10, sous l'effet du gazosiphon engendré par le chlore qui y est généré. Le chlore et l'anolyte sont évacués des zones d'électrolyse 33, 34, 37 et 38 dans la cheminée 15, via les fentes 14. Les éléments inclinés 41 des bandes 9 du joint 6 servent de déflecteur pour canaliser le chlore et l'anolyte vers les fentes 14.

REVENDICATIONS

1 - Electrode pour la production de gaz par électrolyse, comprenant une plaque verticale (10,10') percée d'ouvertures pour le passage d'un électrolyte et du gaz, caractérisée en ce que la plaque (10, 10') comprend, sur une face, au moins une zone d'électrolyse (33, 34, 33', 34') exempte d'ouvertures, entre une ouverture inférieure (13,13') débouchant dans un conduit (17, 17') d'adduction de l'électrolyte et une ouverture supérieure (14,14') reliée à un conduit d'évacuation du gaz et de l'électrolyte, les conduits étant disposés sur l'autre face de la plaque (10, 10').

2 - Electrode selon la revendication 1, caractérisée en ce que, dans le cas où la plaque (10,10') comprend au moins deux zones d'électrolyse (33 et 34, 33' et 34') celles-ci sont disposées l'une au-dessus de l'autre et séparées par une zone inactive (35, 35') de la plaque, entre l'ouverture inférieure (13,13') de la zone d'électrolyse supérieure (34,34')et l'ouverture supérieure (14,14') de la zone d'électrolyse inférieure (33,33').

3 - Electrode selon la revendication 2, caractérisée en ce que le conduit d'adduction de chaque zone d'électrolyse (33,34,33',34') est un conduit tubulaire (17,17') parallèle à la plaque (10,10') et ouvert en regard de l'ouverture inférieure (13,13') de ladite zone d'électrolyse, et le conduit d'évacuation débouche dans une cheminée (15,15') commune à toutes les zones d'électrolyse (33 et 34, 33' et 34') délimitée entre la plaque (10,10') une cloison verticale (11,29,11',29') disposée vis-à-vis de celle-ci et un cadre périphérique (12,12') joignant la plaque à la cloison.

4 - Electrode selon la revendication 3, caractérisée en ce qu'elle est une électrode unipolaire, dans laquelle la cloison (29,29') comprend, sur sa face extérieure à la cheminée (15,15'), au moins une zone d'électrolyse (33,34,33',34') entre une ouverture supérieure (14,14') en communication avec la cheminée (15,15') et une ouverture inférieure (13,13') en communication avec un conduit tubulaire (17,17') d'adduction de l'électrolyte, logé dans la cheminée (15,15') et parallèle à la cloison (29,29').

5 - Electrode selon la revendication 3 ou 4, caractérisée en en ce que les conduits tubulaires (17,17') traversent au moins un panneau vertical (16,16') disposé transversalement entre la plaque (10,10') et la cloison (11,29,11',29') et débouchent dans au moins une cavité (19,19') délimitée entre ledit panneau (16,16'), le cadre périphérique (12,12') et des bandes marginales verticales (36,36') de la plaque et de la cloison, l'ouverture supérieure (14,14') de chaque zone d'électrolyse (33,34,33',34') étant entièrement en dehors des bandes marginales et le cadre (12,12') étant percé d'au moins un orifice (21,21') d'admission de l'électrolyte dans la cavité.

6 - Electrode selon la revendication 5, caractérisée en ce que l'ouverture inférieure (13,13') et l'ouverture supérieure (14,14') de chaque zone d'électrolyse (33,34,33',34') s'étendent sur toute la largeur de ladite zone d'électrolyse, qui s'étend sur la totalité de la largeur de la plaque (10,10'), respectivement de la cloison (29,29'), à l'exclusion de sa bande marginale (36,36').

7 - Electrode selon la revendication 5, caractérisée en ce que chaque zone d'électrolyse (33,34,33',34') et son ouverture inférieure (13,13') s'étendent sur toute la largeur de la plaque (10,10'), respectivement de la cloison (29,29').

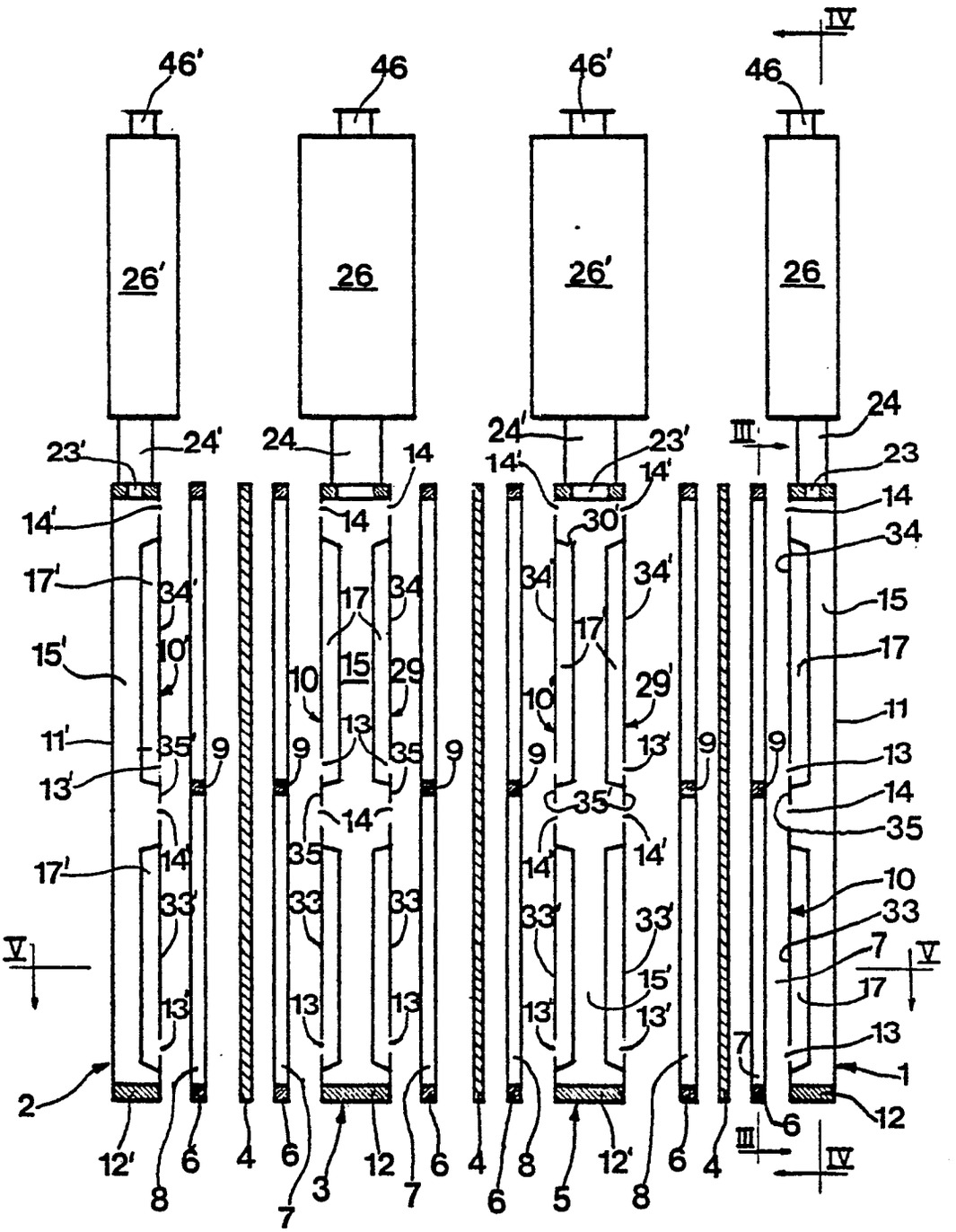
8 - Cellule d'électrolyse comprenant une membrane à perméabilité sélective (4) interposée entre une paire d'électrodes verticales (1,5,3,2) dont l'une au moins est le siège d'une émission de gaz pendant l'électrolyse d'un électrolyte et comprend une plaque verticale (10,10',29,29') maintenue écartée de la membrane (4) par un joint périphérique (6) interposé entre la membrane et la plaque pour délimiter entre-elles une chambre d'électrolyse (7,8), caractérisée en ce que l'électrode est conforme à l'une quelconque des revendications 1 à 6.

9 - Cellule selon la revendication 8, caratérisée en ce que la plaque (10,10',29,29') de l'électrode (1,5,3,2) qui est le siège d'une émission de gaz comprend au moins deux zones d'électro-

lyse (33 et 34, 33' et 34') disposées l'une au-dessus de l'autre et séparées par une zone inactive (35,35') de la plaque entre l'ouverture inférieure (13,13') de la zone d'électrolyse supérieure (34,34') et l'ouverture supérieure (14,14') de la zone d'électrolyse inférieure (33,33'), et en ce que le joint (6) comprend au moins une bande transversale (9) interposée entre la membrane (4) et la zone inactive (35,35') de la plaque.

10 - Cellule selon la revendication 9, caractérisée en ce que des tiges verticales (31) ou obliques (32) sont fixées parallèlement à la plaque entre celle-ci et la membrane (4).

FIG 1


IV
46'
46
46'
46
26'
26
26'
26
24
III
23'
24'
24
14
24'
23'
23
14'
14
14'
14
30'
14
17'
34'
34
34'
34
15
15'
10'
17
10
15
29
29'
10
17
11
11'
35'
9
13'
9
35
9
9
9
13'
9
9
13
35'
14
14
35
17'
14'
14'
14'
33'
35
33
33
33'
33'
10
33
V
V
7
17
13
13'
13
13
13'
13'
15'
13'
13
7
1
2
12
6
III
IV
12'
6
4
6
12
6
4
8
12'
6
4
8
3
7
6
5
8

0088461

FIG 2

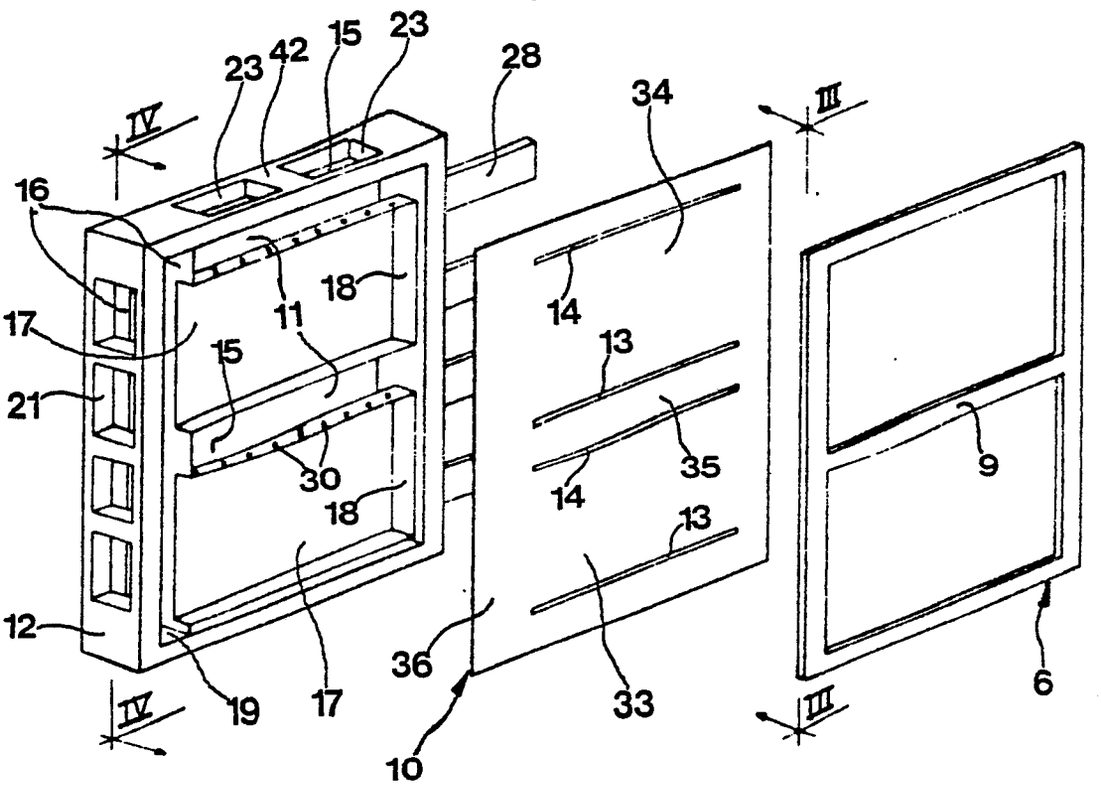


FIG 3

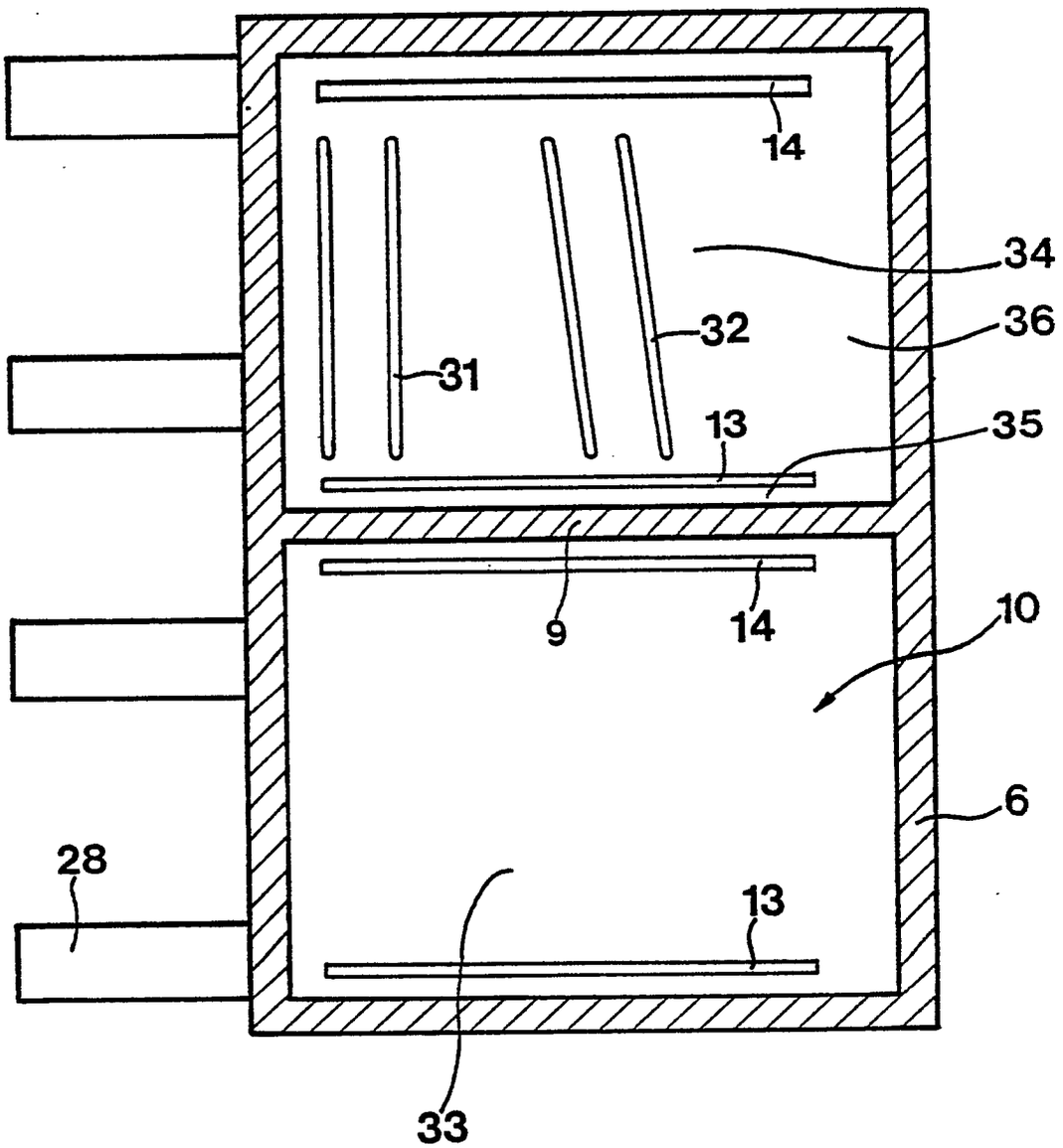


FIG 4

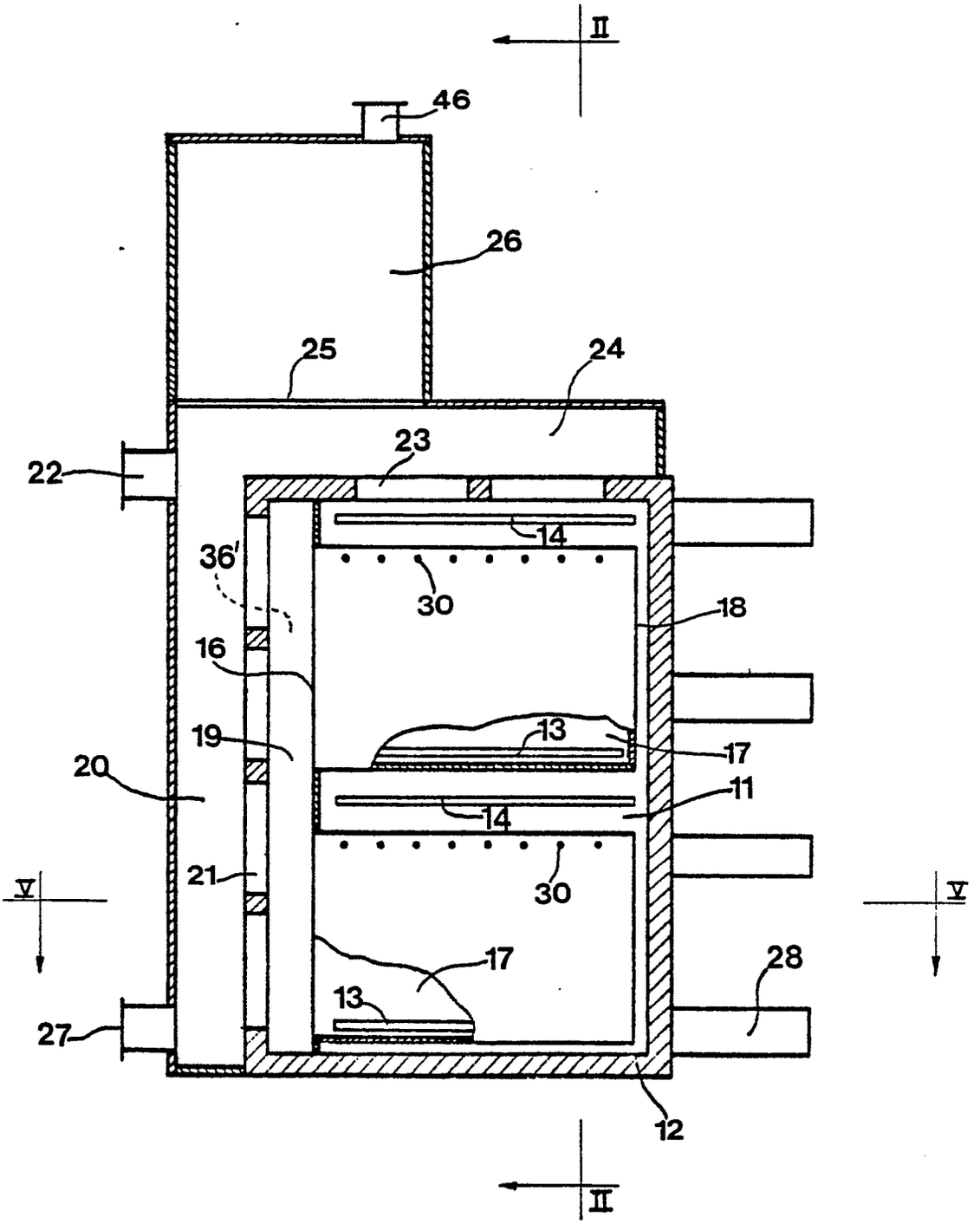
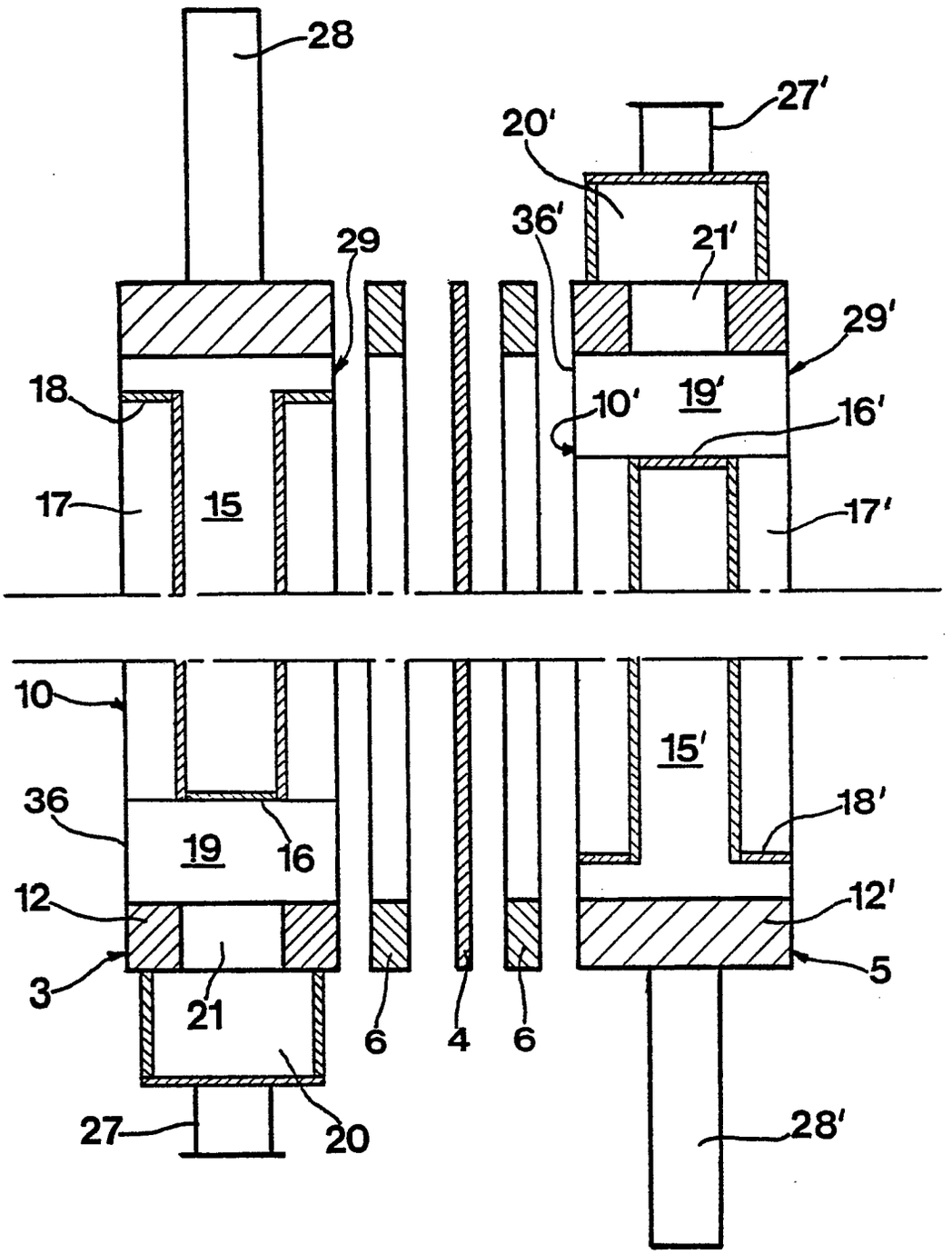

II
46
26
25
24
23
22
14
36'
30
18
16
13
19
17
20
11
14
21
30
V
V
17
28
13
27
12
II

FIG 5


28
27'
20'
36'
21'
29
29'
18
10'
19'
16'
17
15
17'
10
15'
36
19
16
18'
12
12'
3
5
21
6
4
6
27
20
28'

0088461

FIG 6

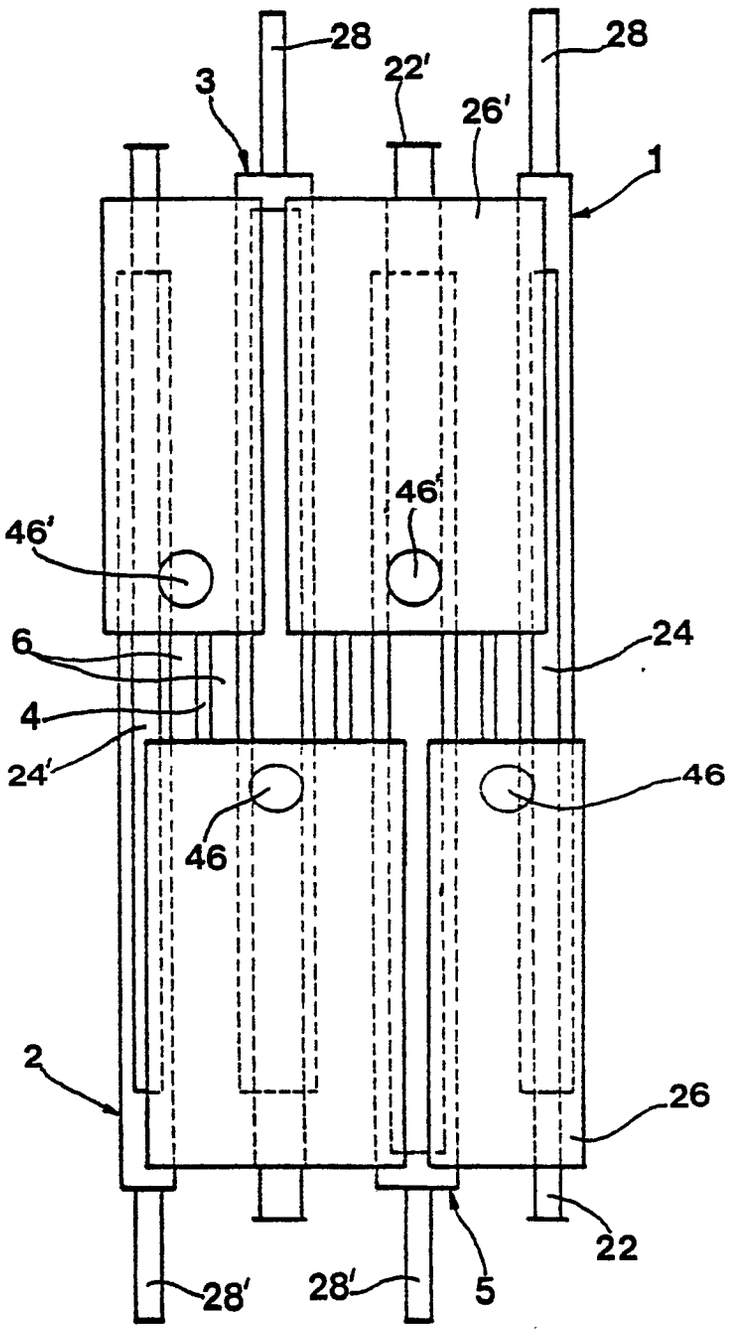
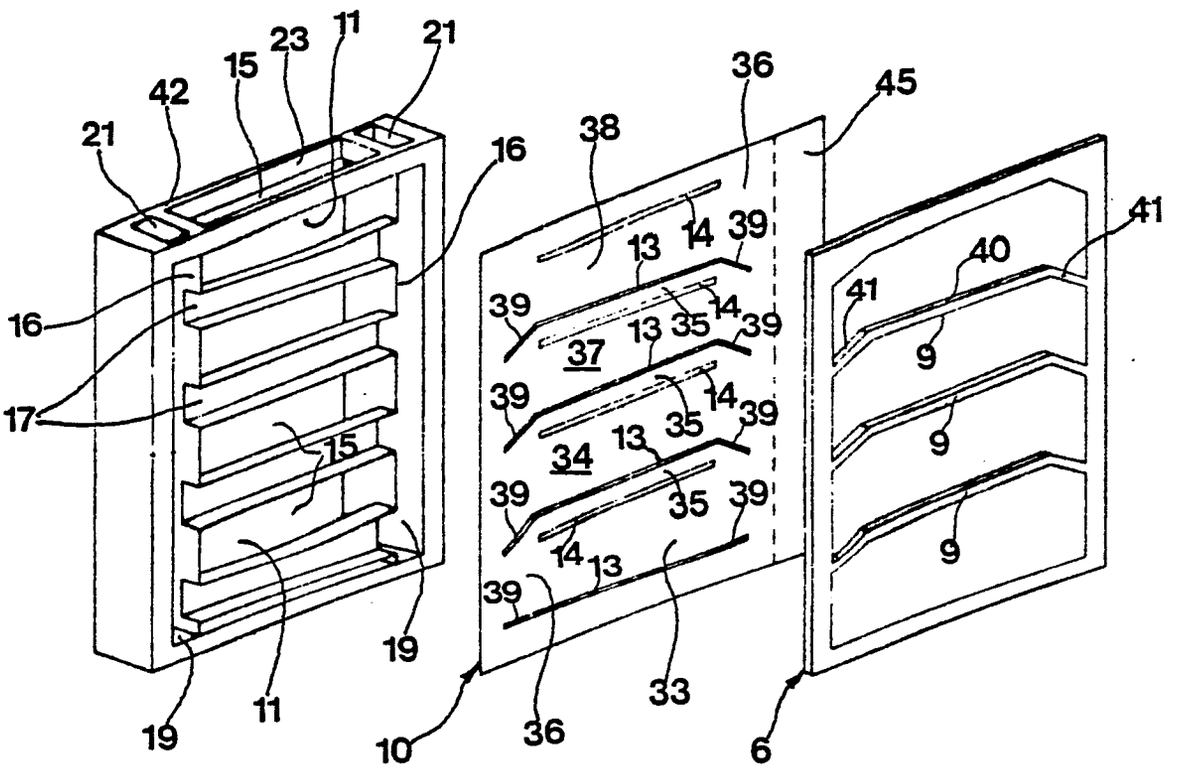


FIG 7


11
23
21
42
15
21
16
16
17
15
19
19
11
10
38
36
45
36
13
14
39
39
39
13
35
14
39
37
39
14
39
13
35
34
39
35
39
14
13
39
33
36
6
41
40
41
9
9
9

Office européen des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

0088461
Numéro de la demande

EP 83 20 0233

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. ³)
D,A	FR-A-2 307 887 KIMIHIKO SATO)		C 25 B 11/03 C 25 B 9/00
A	FR-A-1 024 890 (OERLIKON)		
A	FR-A-1 028 153 (MONTECATINI)		

DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl. ³)

C 25 B 11
C 25 B 9

Le présent rapport de recherche a été établi pour toutes les revendications

Lieu de la recherche	Date d'achèvement de la recherche	Examinateur
LA HAYE	01-06-1983	GROSEILLER PH.A.

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
P : 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

& : membre de la même famille, document correspondant

OEB Form 1503. 03.82