

Brevet N°
du 18 août 1983
Titre délivré : **24 AVR. 1985**



Monsieur le Ministre
de l'Économie et des Classes Moyennes
Service de la Propriété Intellectuelle
LUXEMBOURG

Demande de Brevet d'Invention

I. Requête

La société dite SOLVAY & Cie (Société Anonyme) 33, rue du Prince Albert (1)
1050 Bruxelles (Belgique), représentée par MM FREYLINGER Ernest T. &
MEYERS Ernest, ing. cons. en propr. ind., 46, rue du Cimetière, (2)
Luxembourg, agissant en qualité de mandataires
dépose(nt) ce dix-huit août mil neuf cent quatre vingt trois (3)
à 15.00 heures, au Ministère de l'Économie et des Classes Moyennes, à Luxembourg :
1. la présente requête pour l'obtention d'un brevet d'invention concernant :
Cellule d'électrolyse (4)

2. la délégation de pouvoir, datée de Bruxelles le 12 août 1983
3. la description en langue française de l'invention en deux exemplaires;
4. quatre planches de dessin, en deux exemplaires;
5. la quittance des taxes versées au Bureau de l'Enregistrement à Luxembourg,
le dix-huit août mil neuf cent quatre vingt trois
déclare(nt) en assumant la responsabilité de cette déclaration, que l'(es) inventeur(s) est (sont) : (5)

revendique(nt) pour la susdite demande de brevet la priorité d'une (des) demande(s) de (6)
/ déposée(s) en (7) /
le / (8)
/ au nom de / / (9)
élit(é lisent) pour lui (elle) et, si désigné, pour son mandataire, à Luxembourg (10)
46, rue du Cimetière

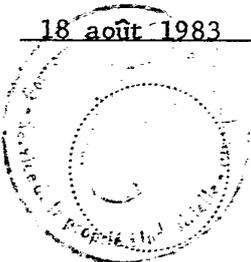
solicite(nt) la délivrance d'un brevet d'invention pour l'objet décrit et représenté dans les annexes susmentionnées, — avec ajournement de cette délivrance à dix-huit (11)
Le un des mandataires

II. Procès-verbal de Dépôt

La susdite demande de brevet d'invention a été déposée au Ministère de l'Économie et des Classes Moyennes, Service de la Propriété Intellectuelle à Luxembourg, en date du :

18 août 1983

à 15.00 heures



Pr. le Ministre
de l'Économie et des Classes Moyennes,
p. d.

(1) Nom, prénom, firme, adresse — (2) s'il a lieu «représenté par ...» agissant en qualité de mandataire — (3) date du dépôt en toutes lettres — (4) titre de l'invention — (5) noms et adresses — (6) brevet, certificat d'addition, modèle d'utilité — (7) pays — (8) date — (9) déposant originaire — (10) adresse — (11) 6, 12 ou 18 mois.

BL-3527/EM/EG

B r e v e t d ' i n v e n t i o n

=====

Cellule d'électrolyse

SOLVAY & Cie (Société Anonyme)
33, rue du Prince Albert
1050 BRUXELLES (Belgique)

Cellule d'électrolyse

Cas S.83/14

SOLVAY & Cie (Société Anonyme)

La présente invention vise à perfectionner les cellules d'électrolyse comprenant, dans une enceinte, une alternance d'anodes et de cathodes isolées les unes des autres par des séparateurs, telles que les cellules à diaphragme perméable et les cellules à membrane
5 à perméabilité sélective destinées à l'électrolyse des solutions aqueuses de chlorure de sodium.

Elle concerne plus particulièrement une cellule d'électrolyse comprenant, dans une enceinte, des électrodes qui traversent chacune, de manière étanche, une ouverture individuelle d'une paroi de
10 l'enceinte et qui sont enveloppées chacune d'un séparateur tubulaire individuel engagé de manière étanche dans l'ouverture susdite de la paroi.

Une cellule d'électrolyse de ce type, dans laquelle les séparateurs sont des diaphragmes perméables aux électrolytes aqueux,
15 est décrite dans le brevet GB-A-872 994 (Veb Farbenfabrik Wolfen). Cette cellule connue comprend, dans une enceinte, des anodes verticales alternant avec des cathodes tubulaires à paroi métallique ajourée, qui traversent à une extrémité, une paroi latérale de l'enceinte et sont supportées, à leur autre extrémité, dans une
20 encoche ménagée dans la paroi latérale opposée de l'enceinte. Chaque cathode tubulaire est emmanchée entièrement dans un diaphragme tubulaire qui s'étend entre les deux parois latérales précitées de l'enceinte et y est solidarisée de manière étanche.

Dans la construction de cette cellule connue, il s'avère
25 difficile d'assurer avec efficacité une fixation étanche du diaphragme dans l'encoche précitée de la paroi de l'enceinte car l'accès à cette encoche est difficile.

L'invention remédie à cet inconvénient de la cellule connue décrite ci-dessus, en fournissant une cellule d'électrolyse comprenant des électrodes entourées de séparateurs individuels en forme
30

de manchons, dans laquelle les zones de fixation étanche des séparateurs à une enceinte de la cellule sont toutes d'un accès facile.

L'invention concerne en conséquence une cellule d'électrolyse comprenant, dans une enceinte, des électrodes qui traversent chacune, 5 de manière étanche, une ouverture individuelle d'une paroi de l'enceinte et qui sont enveloppées chacune d'un séparateur tubulaire individuel engagé de manière étanche dans l'ouverture susdite de la paroi; selon l'invention, le séparateur tubulaire individuel de chaque électrode a la forme d'un sac qui enferme totalement l'élec- 10 trode dans l'enceinte.

Dans la cellule selon l'invention, le profil des électrodes n'est pas critique, celles-ci pouvant avoir n'importe quelle forme compatible avec la destination de la cellule. Les électrodes peuvent par exemple être constituées chacune d'une plaque métallique 15 unitaire plane, ajourée ou pleine, ou comprendre une paire de plaques ou de treillis métalliques plans, disposés vis-à-vis l'un de l'autre, ou une série de lamelles allongées disposées successivement en face les unes des autres; elles peuvent être des électrodes tubulaires à parois ajourées, par exemple en treillis métallique, présentant une section transversale circulaire, ovale ou 20 polygonale, par exemple rectangulaire. Elles peuvent être indifféremment des anodes ou des cathodes de la cellule et être alors réalisées en tout matériau conducteur approprié pour la réaction d'électrode devant y avoir lieu pendant le fonctionnement de la 25 cellule. C'est ainsi que, dans le cas de cathodes pour l'électrolyse de solutions aqueuses de chlorure de sodium, on peut par exemple les réaliser en acier doux ou en nickel, tandis que dans le cas d'anodes pour l'électrolyse de telles solutions, on peut avantageusement les réaliser en titane ou en un autre métal filmogène du 30 groupe du titane, portant un revêtement conducteur actif comprenant un métal du groupe du platine ou un composé d'un métal du groupe du platine.

Le séparateur dans lequel chacune des électrodes est enveloppée a pour fonction d'isoler ladite électrode de la partie restante de 35 l'enceinte. Il doit être en un matériau capable d'être traversé

par un courant ionique pendant le fonctionnement de la cellule et, à cet effet, il peut être indifféremment un diaphragme perméable aux électrolytes aqueux ou une membrane à perméabilité sélective.

Des exemples de diaphragmes utilisables dans la cellule selon
5 l'invention sont des diaphragmes en amiante, tels que ceux décrits dans le brevet US-A-1 855 497 (Stuart) et dans les brevets FR-A-2 400 569, EP-A-1 634 et EP-A-18 034 (Solvay & Cie) et des diaphragmes en polymères organiques, tels que ceux décrits dans les brevets FR-A-2 170 247 (Imperial Chemical Industries Ltd.) et dans
10 les brevets EP-A-7 674 et EP-A-37 140 (Solvay & Cie).

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 va dépendre de la nature des électrolytes soumis à
15 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
20 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,
25 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
30 type sont celles décrites dans les brevets GB-A-1 497 748 et GB-A-1 497 749 (ASAHI KASEI KOGYO K.K.), GB-A-1 518 387, GB-A-1 522 877 et US-A-4 126 588 (ASAHI GLASS COMPANY Ltd) et GB-A-1 402 920 (DIAMOND SHAMROCK CORP). Des membranes particulièrement adaptées à cette application de la cellule selon l'invention
35 sont celles connues sous les noms "NAFION" (DU PONT DE NEMOURS & Co) et "FLEMION" (ASAHI GLASS COMPANY Ltd).

Selon l'invention, le séparateur tubulaire individuel de chaque électrode est un sac qui enferme totalement l'électrode dans l'enceinte de la cellule. A cet effet, il a généralement la forme d'un tube qui est obturé hermétiquement à une extrémité, tandis
5 qu'il est ouvert à son autre extrémité pour permettre d'y engager l'électrode.

Dans la cellule selon l'invention, les séparateurs ont ainsi un profil digitiforme, de sorte que chacun d'eux ne nécessite qu'une seule fixation étanche à la paroi de l'enceinte, l'accès à
10 cette fixation étant par ailleurs aisé.

Dans une forme de réalisation particulière de la cellule selon l'invention, chacune des électrodes comprend une paire de plaques disposées vis-à-vis l'une de l'autre dans le sac formant le sépa-
rateur, de part et d'autre d'un barreau intercalaire rigide disposé
15 dans l'ouverture susdite de la paroi, et un organe d'étanchéité au passage de ladite électrode et de son séparateur dans l'ouverture comprend une paire de joints annulaires souples dont l'un est comprimé entre le séparateur et le barreau intercalaire et dont l'autre est comprimé entre le séparateur et la paroi. Dans cette
20 forme de réalisation de l'invention, les deux joints d'étanchéité peuvent être réalisés en n'importe quels matériaux élastiques et inertes, capables de résister à l'environnement chimique et thermique régnant normalement dans la cellule d'électrolyse pendant son exploitation; leur résistance mécanique et leur élasticité doivent
25 être suffisantes pour qu'ils résistent à la pression interne de la cellule et assurent une étanchéité efficace de celle-ci.

Dans la forme de réalisation qui vient d'être décrite, les deux joints d'étanchéité sont de préférence disposés en regard l'un de l'autre, de part et d'autre du séparateur, un serre-joint comprima-
30 nt le joint extérieur, qui a de préférence une section transversale circulaire, simultanément contre la membrane et la paroi de l'enceinte dans l'ouverture de celle-ci.

Dans la cellule conforme à la forme de réalisation particulière qui vient d'être décrite, il est aisé de coupler les électrodes en
35 dérivation à une barre omnibus disposée à l'extérieur de l'enceinte,

au moyen de conducteurs électriques solidarisés respectivement aux barreaux intercalaires des électrodes.

L'invention s'applique indifféremment à des cellules d'électrolyse à électrodes verticales, horizontales ou obliques.

5 Dans le cas d'une cellule à électrodes verticales, la paroi de l'enceinte, qui est traversée par les électrodes peut être une paroi latérale verticale, ou la paroi de fond de l'enceinte, ou une paroi horizontale supérieure de l'enceinte. Une cellule préférée est celle dans laquelle cette paroi est une paroi horizontale
10 supérieure, et plus spécialement un couvercle amovible de l'enceinte, à laquelle les électrodes et leurs séparateurs tubulaires respectifs sont alors suspendus.

Des particularités et détails de l'invention ressortiront de la description suivante des dessins annexés qui montrent schématiquement une forme de réalisation particulière de la cellule selon
15 l'invention.

La figure 1 est une vue en plan d'une partie de la cellule;

La figure 2 est une section transversale verticale selon le plan II-II de la figure 1;

20 La figure 3 est une section transversale verticale selon le plan III-III de la figure 1;

La figure 4 montre à plus grande échelle, un détail délimité par le cercle IV de la figure 2.

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

La cellule représentée aux figures est une cellule à membrane à perméabilité sélective pour l'électrolyse de solutions aqueuses de chlorure de sodium. Elle comprend (figures 2 et 3), une enceinte posée sur une embase 1 et constituée par une plaque de fond horizontale 2 en titane, un caisson 3 posé verticalement à la périphérie
30 de la plaque 2 et un couvercle 4. Des joints annulaires souples 5 et 6 assurent l'étanchéité entre la plaque de fond 2, le caisson 3 et le couvercle 4. Le caisson 3 et son couvercle 4 sont en un matériau résistant au chlore et aux saumures dans les conditions
35 normales de fonctionnement des cellules d'électrolyse. Dans l'en-

ceinte, des anodes verticales 7 alternent avec des cathodes verticales 17.

Chaque anode 7 est formée d'une paire de plaques verticales 8 en titane, éventuellement ajourées, portant un revêtement en un matériau conducteur à faible surtension de décharge des ions chlorure en solution aqueuse, par exemple un mélange d'oxyde de ruthénium et de dioxyde de titane. La fixation des anodes 7 dans la cellule et leur alimentation en courant électrique sont réalisées de la manière décrite dans le brevet BE-A-806 280 (SOLVAY & Cie). A cet effet, les deux plaques verticales 8 de chaque anode 7 sont soudées ensemble sur une série de tiges cylindriques 9 en titane qui traversent la plaque de fond 2 de manière étanche et sont fixées à une plaque rigide 10 en cuivre ou en aluminium posée sur des appuis fixe 11 sous la plaque de fond 2 et raccordée à la borne positive d'une source de courant continu, non représentée.

Le couvercle 4 est percé d'ouvertures allongées 16 (figures 2 et 3) régulièrement espacées l'une de l'autre, dans lesquelles sont engagées les cathodes verticales individuelles 17. Les cathodes 17 ont une forme tubulaire et, à cet effet, elles sont constituées chacune d'un treillis en nickel qui est profilé de manière à présenter deux faces longitudinales verticales planes en regard des plaques d'anodes 8, raccordées par des faces transversales verticales cintrées; chaque treillis 17 est suspendu à un barreau intercalaire horizontal 19, également en nickel.

Chaque cathode 17 est enveloppée complètement d'une membrane cationique 20 telle que décrite plus haut, ayant la forme d'un sac tubulaire ou digitiforme obturé à son extrémité inférieure 21 (figure 2).

L'étanchéité au passage de chaque cathode 17 et de sa membrane 20 dans l'ouverture correspondante 16 du couvercle 4 est assurée au moyen d'un organe d'étanchéité qui comprend (figure 4) un premier joint annulaire souple 22 disposé autour du barreau intercalaire 19, entre celui-ci et le sac formant la membrane 20, un second joint annulaire souple 23 qui est disposé autour du sac formant la

membrane 20, à hauteur du joint 22 et une bague métallique 24
utilisée comme serre-joints et solidarisée au couvercle 4 par tout
moyen adéquat, par exemple un assemblage par vis et écrous, pour
serrer les deux joints 22 et 23 et la membrane 20 contre le barreau
5 intercalaire 19 et le couvercle 4, à la périphérie de l'ouverture
16. Pour garantir une étanchéité durable, on confère de préférence
une section transversale rectangulaire au joint 22 et une section
transversale circulaire au joint 23. Il est par ailleurs spécialement
avantageux que la surface d'appui 25 du couvercle 4 sur le joint 23
10 et la surface d'appui 26 de la bague de serrage 24 sur le joint 23
présentent des inclinaisons divergentes orientées vers le barreau
intercalaire 19 (figure 4).

Les joints 22 et 23 doivent être réalisés en matériaux capables
de résister à la pression et aux conditions chimiques et thermiques
15 régnant respectivement dans les chambres cathodiques 28 et dans la
chambre anodique 29 de la cellule; plus particulièrement, le matériau
sélectionné pour le joint 22 doit être capable de résister aux
solutions aqueuses concentrées d'hydroxyde de sodium, tandis que le
matériau du joint 23 doit être capable de résister au chlore et aux
20 solutions aqueuses concentrées de chlorure de sodium.

L'alimentation électrique des cathodes 17 est assurée par
l'intermédiaire de barreaux en cuivre ou en aluminium 30 soudés,
par paires, aux barreaux intercalaires 19 et couplés en dérivation
à une barre omnibus, non représentée, reliée à la borne négative de
25 la source de courant continu précitée.

Pour garantir un positionnement correct des cathodes 17 dans
la cellule, on peut avantageusement les solidariser au couvercle 4
par l'intermédiaire de cornières 31 fixées aux barreaux 30 et aux
bagues 24 (figure 2).

30 Le caisson 3 est pourvu (figures 1 et 3) d'une tubulure 32
pour l'admission d'une solution concentrée, de préférence saturée,
de chlorure de sodium et d'une tubulure 33 pour le soutirage d'une
solution diluée de chlorure de sodium; le chlore généré sur les
plaques 8 des anodes est évacué, par des orifices 12 du couvercle

4.



Le barreau intercalaire 19 de chaque cathode 17 est traversé par un tube vertical 34 d'admission d'eau ou d'une solution diluée d'hydroxyde de sodium (contenant par exemple 10 % en poids d'hydroxyde de sodium) et est percé d'une ouverture 35 servant à évacuer
5 une solution concentrée d'hydroxyde de sodium (contenant par exemple de 25 à 40 % en poids d'hydroxyde de sodium) produite pendant l'électrolyse; l'hydrogène généré sur les cathodes 17 est évacué, par un orifice 36 du barreau intercalaire 19.

Dans une variante avantageuse de la cellule d'électrolyse qui
10 vient d'être décrite, en référence aux figures 1 à 4, les barreaux intercalaires 19 sont constitués d'une âme en cuivre ou en aluminium et d'une gaine en nickel assemblées par la technique connue du cofilage. Dans cette variante de l'invention, la gaine en nickel peut envelopper complètement l'âme en cuivre ou en aluminium. Il
15 est toutefois préférable d'utiliser des barreaux intercalaires 19 dans lesquels la gaine en nickel ne recouvre pas la face supérieure de l'âme, de manière à faciliter le soudage des barreaux 30.

Pour construire la cellule représentée aux figures, on assemble les anodes 7 et la plaque de fond 2, on pose le caisson 3 sur la
20 plaque de fond 2 et on y fixe le couvercle 4. On fixe séparément chaque cathode 17 à sa bague 24 au moyen des cornières 31, on l'engage dans sa membrane en forme de sac 20 et on dispose les joints 22 et 23 autour du barreau intercalaire 19. Les cathodes et leurs membranes respectives sont ensuite introduites à l'intérieur
25 du caisson 3 par les ouvertures 16 et les bagues 24 sont solidarisiées au couvercle 4 pour comprimer les joints 22 et 23.



R E V E N D I C A T I O N S

1 - Cellule d'électrolyse comprenant, dans une enceinte, des électrodes (17) qui traversent chacune, de manière étanche, une ouverture individuelle (16) d'une paroi (4) de l'enceinte et qui
5 sont enveloppées chacune d'un séparateur tubulaire individuel (20) engagé de manière étanche dans l'ouverture susdite de la paroi, caractérisée en ce que le séparateur tubulaire individuel (20) de chaque électrode (17) a la forme d'un sac qui enferme totalement l'électrode dans l'enceinte.

10 2 - Cellule selon la revendication 1, caractérisée en ce que chacune des électrodes (17) comprend une paire de plaques disposées vis-à-vis l'une de l'autre dans le sac formant le séparateur (20), de part et d'autre d'un barreau intercalaire rigide (19) disposé dans l'ouverture (16) susdite de la paroi (4), et en ce qu'un
15 organe d'étanchéité au passage de ladite électrode et de son séparateur dans l'ouverture comprend une paire de joints annulaires souples (22, 23) dont l'un (22) est comprimé entre le séparateur et le barreau intercalaire et dont l'autre (23) est comprimé entre le séparateur et la paroi.

20 3 - Cellule selon la revendication 2, caractérisée en ce que les deux joints (22, 23) sont disposés en regard l'un de l'autre, de part et d'autre du séparateur (20) et en ce que le joint (23) qui est comprimé entre le séparateur et la paroi (4) présente une section transversale circulaire et est comprimé entre le séparateur,
25 une face (25) de l'ouverture (16), qui est inclinée vers le séparateur et une bague annulaire rigide (24) entourant l'ouverture et fixée à la paroi.

4 - Cellule selon la revendication 3, caractérisée en ce que les deux plaques de l'électrode (17) sont solidarisées au barreau
30 intercalaire (19) qui est attaché à la bague annulaire (24).

5 - Cellule selon l'une quelconque des revendications 2 à 4, caractérisée en ce que les électrodes (17) sont couplées en dérivation à une barre omnibus disposée à l'extérieur de l'enceinte,

par des conducteurs électriques (30) solidarisés respectivement aux barreaux intercalaires (19) des électrodes.

6 - Cellule selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisée en ce que les électrodes (17) et leurs séparateurs
5 respectifs (20) sont suspendus verticalement à la paroi (4) qui est une paroi horizontale supérieure de l'enceinte.

7 - Cellule selon la revendication 6, caractérisée en ce que la paroi (4) est un couvercle amovible de l'enceinte.

8 - Cellule selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisée en ce que le séparateur (20) est une membrane à permé-
10 abilité sélective.

9 - Cellule selon l'une quelconque des revendications 6 à 8, caractérisée en ce que les électrodes (17) sont des cathodes et alternent avec des anodes (7) verticales et parallèles dans
15 l'enceinte.

10 - Cellule selon la revendication 9 pour l'électrolyse de solutions aqueuses de chlorure de sodium.

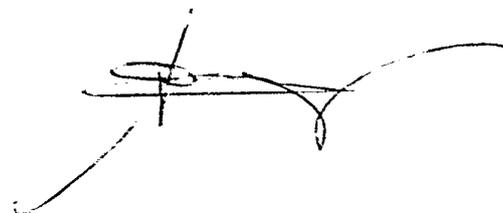


Fig. 1

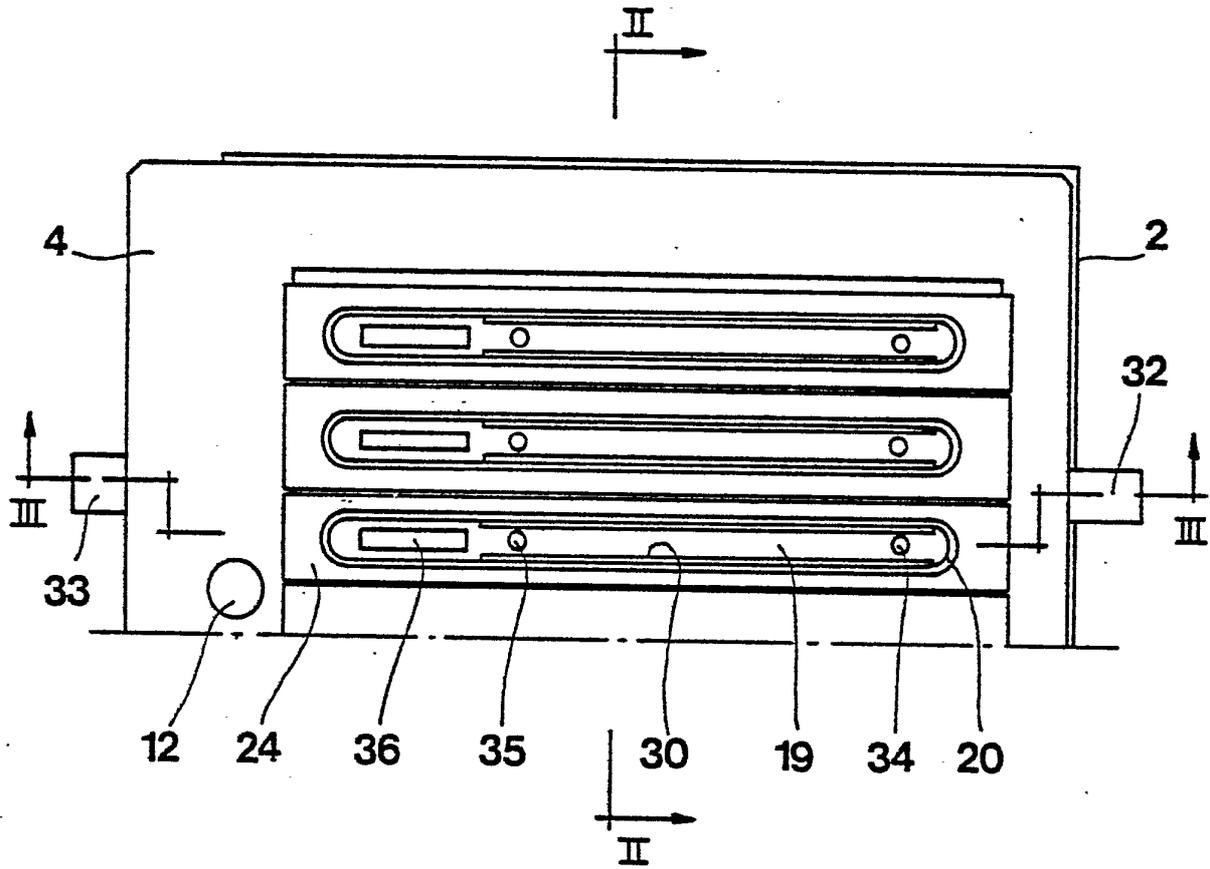


Fig. 2

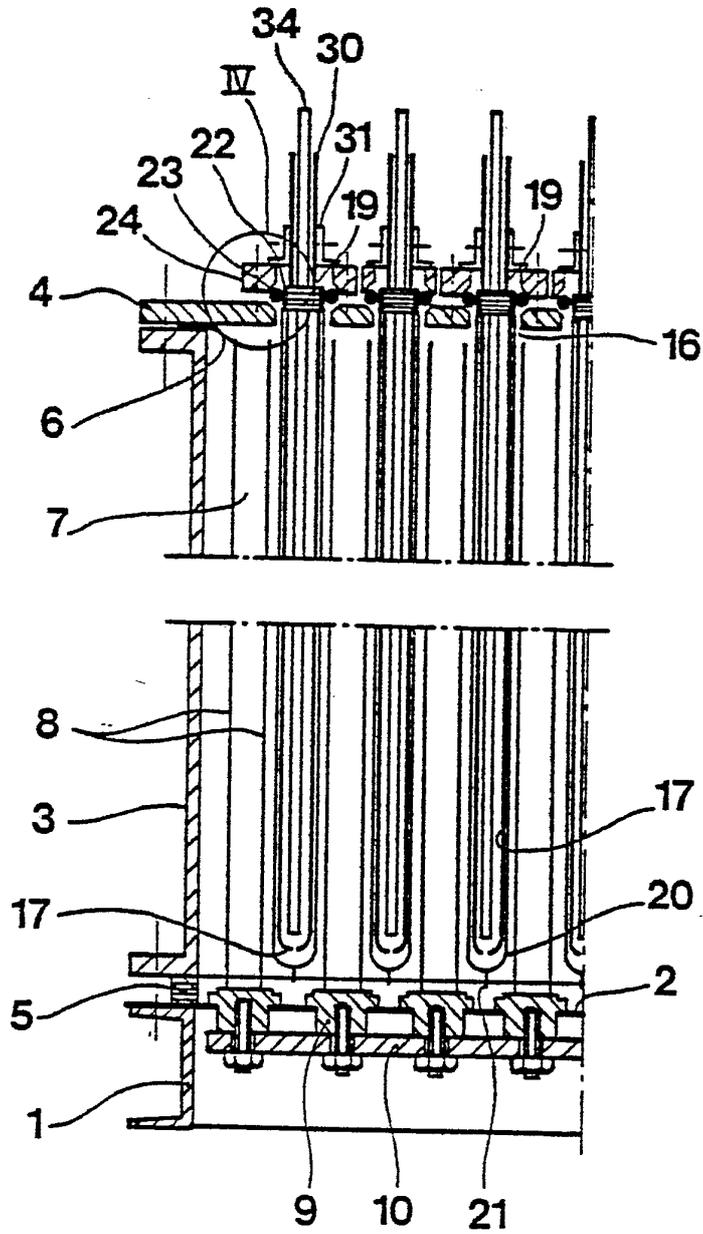


Fig. 3

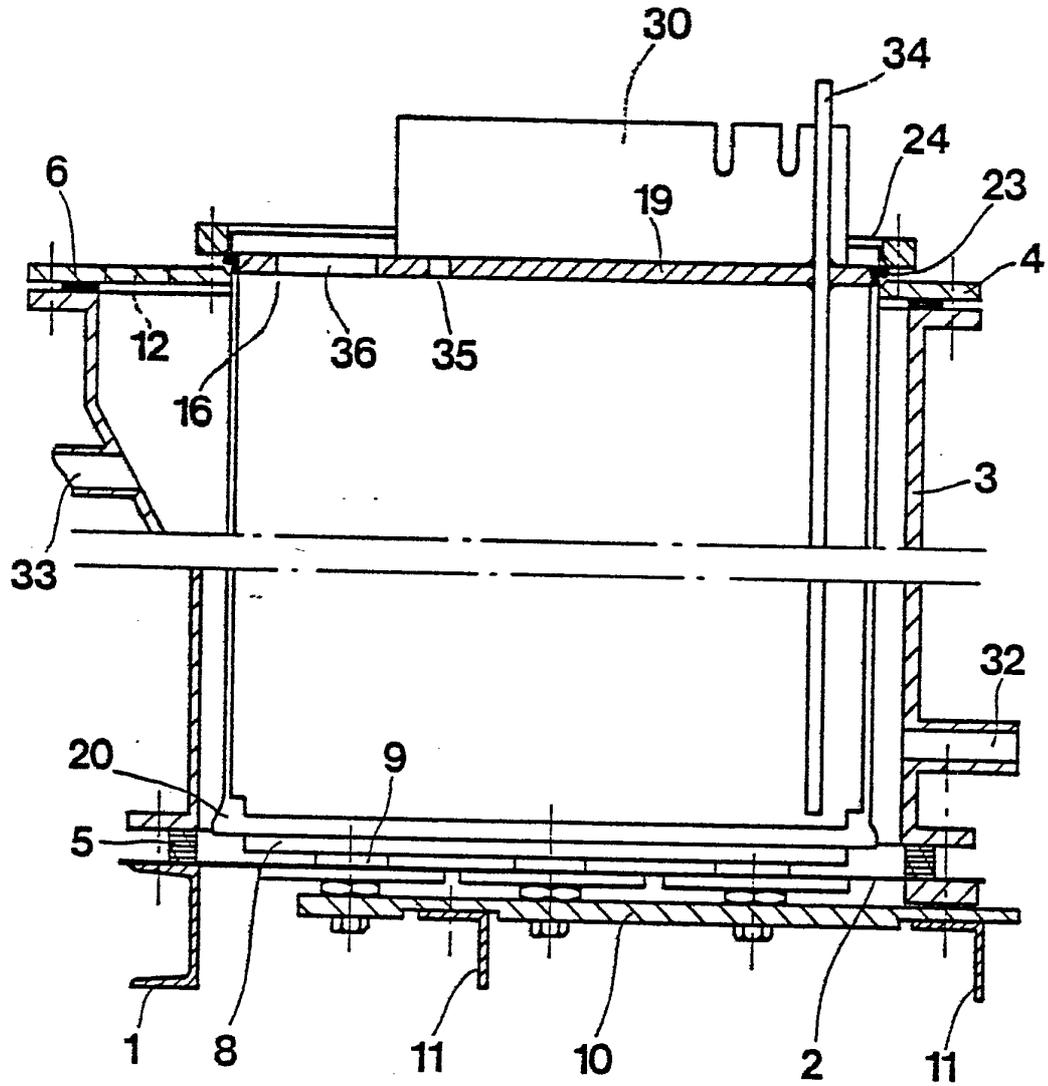


Fig. 4

