

# L'électrolyse chlore-soude

Jean-Christophe Millet

**Résumé** Cet article présente la nouvelle technologie membrane bipolaire utilisée pour produire du chlore et de la soude par électrolyse. Il décrit en particulier l'évolution des améliorations apportées ces dernières années pour réduire la consommation énergétique, principale composante du coût de production, ainsi que les futurs développements basés sur une cathode à oxygène.

**Mots-clés** **Électrolyse, chlore, soude, membrane.**

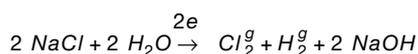
**Abstract** **Chlorine and caustic electrolysis**

This article presents the new bipolar membrane technology of electrolyser to produce chlorine and caustic soda by electrolysis of a salt solution and particularly the different improvement developed during the last years which reduced the energy consumption, main source of operation cost for this process. The new development based on a depolarized oxygen cathode is then described.

**Keywords** **Electrolysis, chlorine, caustic, membrane.**

## Principe de l'électrolyse

L'électrolyse en courant continu de solutions aqueuses de chlorure de sodium permet d'obtenir du chlore, de la soude et de l'hydrogène selon la réaction chimique globale suivante :



Le chlore et l'hydrogène sont obtenus directement sous forme gazeuse en sortie d'électrolyse alors que la soude est dissoute dans l'eau à 32 %. La membrane échangeuse d'ions permet :

- d'assurer le transfert ionique des  $\text{Na}^+$ , et donc ainsi le passage du « courant électrique » ;
- de séparer le chlore et l'hydrogène, deux gaz qui explosent en mélange ;
- d'isoler la soude de la saumure pour obtenir une soude sans sel.

Pour la production d'une tonne de chlore, de 1,13 t de NaOH (exprimées en 100 % en masse) et 300 Nm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>, il faut environ 1,7 t de sel NaCl et 2 700 kWh d'électricité. Entre 0,5 et 0,7 tonnes de vapeur sont ensuite nécessaires pour amener la soude au grade commercial (50 %).

L'électrolyse est exploitée à la pression atmosphérique ou sous légère pression (0,4 bar) à une température voisine de 85 °C.

## Historique des procédés d'électrolyse

Trois procédés d'électrolyse différents sont actuellement exploités :

- le « procédé mercure » avec une cathode en mercure, dans lequel le chlore et un amalgame Na + Hg sont produits dans une cellule, et la soude et l'hydrogène dans un décomposeur séparé ;
- le « procédé diaphragme » avec un diaphragme percolant comme séparateur de gaz des chambres anodique et cathodique, dans lequel la saumure percole à travers le diaphragme produisant ainsi une soude salée ; le sel est ensuite séparé de la soude par évaporation/cristallisation ;
- le « procédé membrane » avec une membrane échangeuse d'ions comme séparateur de gaz et de liquide des chambres anodique et cathodique.

Le procédé membrane est apparu dans les années 1980 alors que les deux autres datent au début du XX<sup>e</sup> siècle. Le chlore étant initialement un gaz de combat, chaque pays sélectionnait la technologie en fonction de son accès à l'élément stratégique du procédé (principalement mercure pour l'Europe, diaphragme en amiante pour les États-Unis).

Aujourd'hui, toutes les nouvelles unités sont basées sur le procédé membrane, considéré comme la meilleure technologie disponible (MTD ou BAT en anglais) en regard de la nouvelle législation

européenne sur l'application des meilleures technologies pour réduire l'impact sur l'environnement (IPPC ou maintenant IED).

La technologie mercure, qui utilise un produit reconnu toxique, est désormais condamnée en Europe avec la date limite de fin 2017. Ainsi ces procédés sont et seront progressivement arrêtés ou remplacés par un procédé membrane. Par ailleurs, il n'existe plus d'unités mercure aux États-Unis, en Inde et au Japon.

Le procédé diaphragme utilise comme séparateur de gaz l'amiante qui a été interdite en Europe début 2000. L'amiante est substituable par un produit synthétique à base de PTFE. Mais certains producteurs, aux États-Unis principalement et même en Europe avec une dérogation spéciale, continuent d'utiliser l'amiante. Le procédé diaphragme a l'inconvénient majeur d'être un gros consommateur d'énergie, avec en particulier une forte consommation de vapeur pour séparer le sel de la soude en sortie d'électrolyse. Cela contribue à justifier des conversions vers la technologie membrane plus efficace.

## Production mondiale et européenne

En 2014, la production mondiale s'établissait à près de 90 Mt/an dont environ 80 % avec le procédé membrane et 16 % pour le diaphragme (aux États-Unis principalement). Le procédé mercure ne représente plus que 5 % à travers le monde.

Les principaux développements ont eu lieu ces dernières années en Chine où le nombre d'unités a crû énormément. Dans les autres parties du monde, ce sont surtout des conversions d'unités mercure et diaphragme vers le procédé membrane.

La production européenne de chlore (d'environ 13 Mt/an en 2014) est relativement stable depuis dix ans.

## Technologie des électrolyseurs membrane

### La consommation énergétique

La consommation énergétique de l'électrolyse est directement proportionnelle à la tension de cellule et à l'inverse du rendement électrique suivant la formule :

$$P_{\text{kwh/t}} = 756 \times \frac{U_{\text{cell}}}{\text{rendement}}$$

La tension dépend elle-même du courant d'électrolyse (exprimée en kA par unité de surface d'électrode) et de la technologie ( $U_0$  et  $k_f$ ) suivant une formule linéaire :

$$U_{\text{cell}} = U_0 + k_f \times \text{courant (kA/m}^2)$$



Un électrolyseur membrane.

Les valeurs actuelles pour les meilleures technologies membrane sont de l'ordre de 3 V sous 6 kA/m<sup>2</sup>.

Le rendement, qui correspond à la quantité de soude qui traverse la membrane et est perdue, dépend lui de la membrane. Il est actuellement compris entre 93 et 97 % suivant l'âge de la membrane. Côté anodique, une réaction parasite de formation d'oxygène sur l'anode contribue à détériorer le rendement de production de chlore.

### Les technologies

Il existe actuellement dans le monde cinq fournisseurs d'électrolyseur membrane : deux japonais (Chlorine Engineer CEC et Asahi Kasei AKCC), un allemand (UHDE), un anglais (INEOS) et un chinois (Bluestar). Les trois premiers se partagent le marché mondial alors que Bluestar fournissait uniquement des clients chinois et a donc pris une grosse part du marché ces cinq dernières années.

Le principe de tous les électrolyseurs est basé sur un système type filtre presse où chaque élément est une cellule unitaire constituée d'une anode, d'une membrane et d'une cathode. Toutes les technologies proposent désormais des montages avec une distance nulle entre les électrodes et la membrane afin de réduire la tension de cellule.

Ces nouvelles technologies (depuis 1990) sont toutes appelées bipolaires car toutes les cellules individuelles d'un électrolyseur sont alimentées en série par opposition à la technologie monopolaire utilisée entre 1970 et 1990 (aujourd'hui abandonnée) où elles étaient alimentées en parallèle par des distributeurs en cuivre.

Ce montage bipolaire permet de réduire considérablement les chutes ohmiques à travers les connexions et ainsi de pouvoir opérer les électrolyseurs sous des densités de courant de plus en plus fortes (standard : 6-7 kA/m<sup>2</sup> ; en développement : 8-10 kA/m<sup>2</sup>). Ceci contribue à augmenter la productivité unitaire d'un électrolyseur et donc à réduire le coût d'investissement des projets à la tonne de chlore.

### La membrane

La membrane a pour fonction d'échanger sélectivement les ions sodium (Na<sup>+</sup>) du compartiment anodique vers la cathode pour produire la soude NaOH. Tous les fournisseurs (trois à travers le monde : l'américain Dupont et les deux japonais Asahi Kasei et Asahi Glass) utilisent pour cela un polymère sulfonique d'épaisseur 100 µm. Afin d'en améliorer le rendement en réduisant la rétro migration des ions OH<sup>-</sup> en sens inverse, une couche carboxylique d'environ 30 µm a été rajoutée par tous.

Aujourd'hui, le rendement des membranes est compris entre 93 et 97 % et elles possèdent une durée de vie supérieure à quatre ans.

### Les anodes

Pour activer la formation électrochimique anodique du chlore au détriment de l'oxygène (réaction parasite), un électrocatalyseur à base

de métaux précieux (principalement de l'oxyde de ruthénium) est déposé sur la structure en titane. Ainsi, la surtension anodique du chlore sur ce type de catalyseur est de l'ordre de + 30 mV.

La durée de vie de ce catalyseur est d'environ huit ans. Ainsi, pratiquement, les anodes doivent obligatoirement être remplacées voire revêtues d'un nouveau catalyseur.

### Les cathodes

Côté cathode, seul le nickel résiste à la soude concentrée chaude. Pour activer la formation électrochimique de l'hydrogène, les nouveaux catalyseurs utilisés sont également à base d'oxyde de ruthénium ou/et de platine. La durée de vie de ce catalyseur est également d'environ huit ans.

La surtension cathodique de l'hydrogène est passée de + 300 mV sur nickel à + 100 mV grâce aux développements importants réalisés ces dernières années dans l'activation cathodique.

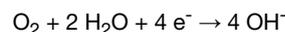
### La configuration des électrodes

Afin de réduire la tension de cellule, tous les fournisseurs de technologie ont développé des cellules « gap zéro », c'est-à-dire que les électrodes sont plaquées sur la membrane.

Par ailleurs, la nouvelle conception des électrolyseurs permet de pouvoir les opérer sous pression (1,4 bar), ce qui réduit la consommation énergétique mais permet également de s'affranchir de compresseurs hydrogène voire chlore pour alimenter certaines unités consommatrices en aval.

### Nouvelle technologie des électrolyseurs membrane

La dernière évolution notable consiste à changer la réaction électrochimique à la cathode afin de réduire la valeur thermodynamique. Ce nouveau procédé est basé sur la réduction de l'oxygène à la cathode à la place de celle de l'eau en H<sub>2</sub> suivant la réaction :



avec un potentiel thermodynamique plus favorable ( $E_{\text{th}} = + 0,4 \text{ V/ENH}$  contre - 0,83 pour H<sub>2</sub>), soit un gain de 1,23 V.

Le principe consiste à injecter de l'oxygène gazeux, qui doit être pur, à travers une cathode poreuse activée sur laquelle se produit sa réduction électrochimique en soude.

Cette technologie développée par Bayer en collaboration avec UHDE est désormais disponible à l'échelle industrielle et une première unité va être installée en Chine.

En tenant compte de la production d'oxygène pur et de la nonvalorisation de l'hydrogène, cette technologie permet d'économiser environ 13 % de la consommation d'énergie.

### Références

- Millet J.-C., Cellules d'électrolyse chlore soude, *Techniques de l'ingénieur*, J4804, 2008.
- Millet J.-C., Le chlore, *Techniques de l'ingénieur*, J6215, 2007.



Jean-Christophe Millet

est expert « chlore & dérivés » chez Technip\*.

\* Technip, Process and Technology Department, 5-9 avenue Bataillon Carmagnole Liberté, F-69517 Vaulx-en-Velin Cedex. Courriel : jcmillet@technip.com