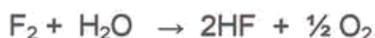


Chapitre IV : Synthèses par voie électrochimique (F₂, Cl₂, NaOH)

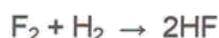
1-Préparation du F₂ :

La préparation du F₂ par électrolyse du HF en solution est très complexe en pratique avec **03 inconvénients** :

1-Le F₂ libéré à l'anode réagit systématiquement en présence de traces d'eau en formant du HF avec libération d'oxygène. Donc impossible d'obtenir du fluor tel quel car il redonnera à chaque fois du HF.



2-Les produits de l'électrolyse peuvent réagir entre eux avec une réaction **explosive**.



3-Le F₂ produit est un oxydant puissant, très corrosif et attaque les électrodes ainsi que l'enceinte d'électrolyse.

Pour pallier à tous ces problèmes on a recours aux solutions suivantes :

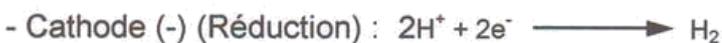
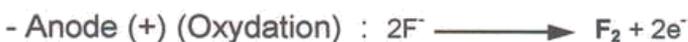
1-Au lieu d'utiliser du HF en solution, on procède à une distillation fractionnée du CaF₂ en milieu acide pour obtenir du HF en solution et du HF anhydre.

Au HF anhydre on rajoute du KF anhydre pour améliorer la conductibilité électrique du HF et pour abaisser la température de fusion du mélange .



L'électrolyse du KHF₂ se fera à **250°C** en milieu anhydre.

Les réactions engagées lors de l'électrolyse sont :



On obtiendra également 2KF anhydre qui sera recyclé.

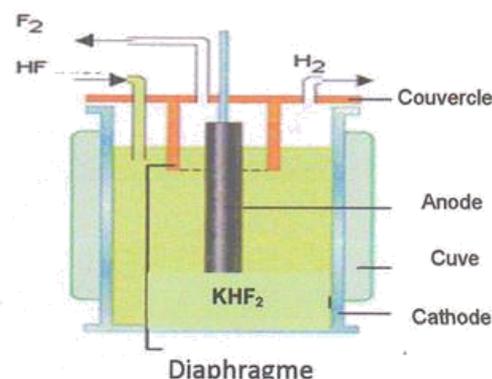


Figure 2- Préparation du F₂ par électrolyse de KHF₂ anhydre.

2-On utilise un diaphragme pour empêcher la diffusion des gaz entre les compartiments et donc une réaction entre F₂ et H₂.

3-On utilise des électrodes spéciales afin qu'elles ne soient pas attaquées par le fluor :

Cathode en acier et anode en carbone.

L'enceinte d'électrolyse sera en cuivre car le fluor réagit avec le cuivre pour former une couche protectrice de CuF₂ qui empêchera ultérieurement toute attaque de l'enceinte.

2. préparation du chlore et de NaOH

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



Le principe général du procédé nécessite cinq sections principales :

- traitement de purification de la saumure ;
- salle d'électrolyse ;
- traitement du chlore ;
- obtention de la soude à 50 % en masse ;
- traitement de l'hydrogène ;

et peut être représenté par le schéma de principe de la figure **1**.

Il y a **trois procédés d'électrolyse** différents actuellement exploités :

- le premier avec une cathode en mercure, dit **procédé « mercure »** ;
- le deuxième avec un diaphragme percolant comme séparateur des chambres anodique et cathodique, dit **procédé « diaphragme »** ;
- le troisième avec une membrane échangeuse d'ions comme séparateur des chambres anodique et cathodique, dit **procédé « membrane »** .

Ces procédés électrochimiques représentent plus de 90 % de la production de chlore.

Parmi les **autres procédés d'obtention de chlore**, il faut citer l'électrolyse de solutions d'acide chlorhydrique qui est exploitée industriellement, ainsi que les tentatives mettant en œuvre des versions améliorées de l'oxydation catalytique d'HCl gazeux.

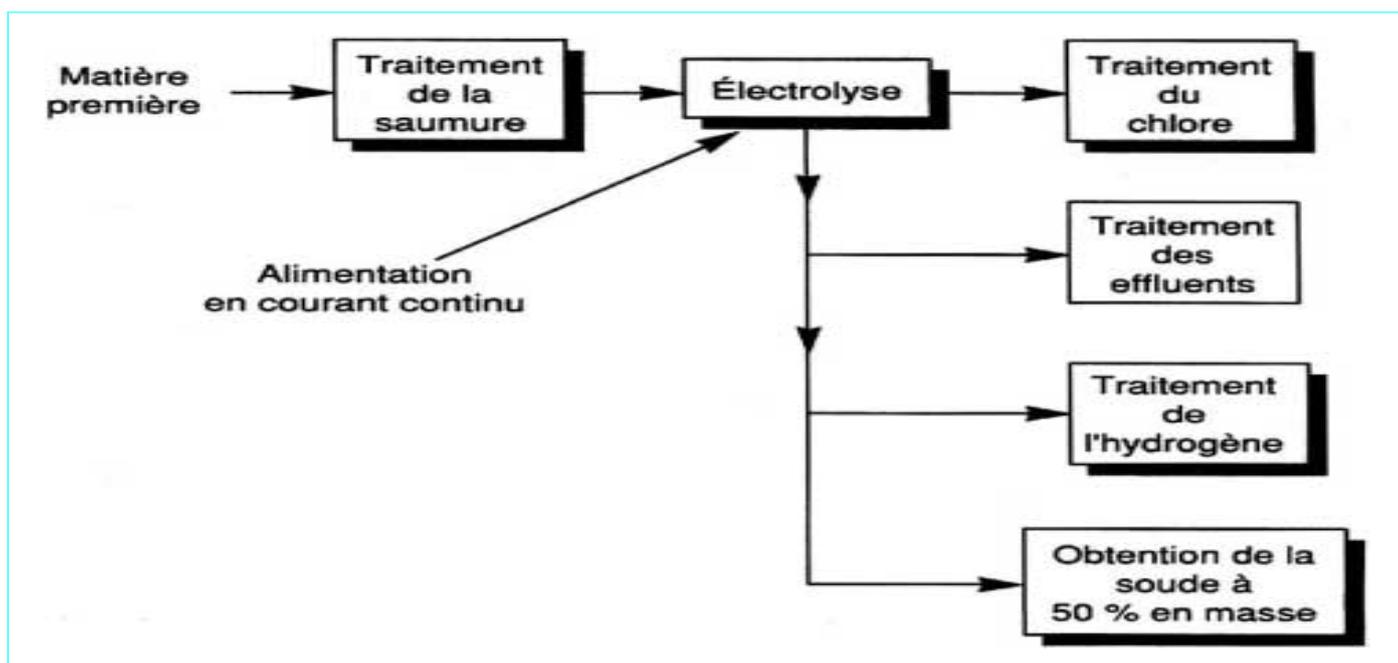


Figure 1 – Schéma de principe de l'électrolyse du chlorure de sodium

1. Procédé « mercure »

À l'anode a lieu la production de chlore.

À la cathode, il y a formation de l'amalgame de sodium dans le mercure à une teneur voisine de 0,2 % en masse. Cet amalgame réagit avec de l'eau dans un réacteur appelé *décomposeur* avec coproduction d'hydrogène et de soude à 50 % en masse ; le mercure régénéré est recyclé au niveau des cellules.

- Par tonne de chlore, le procédé « mercure » nécessite :
 - 1,7 t environ de sel ;
 - une consommation énergétique voisine de 3 500 kWh. Le procédé « mercure » ne consomme pas de vapeur.

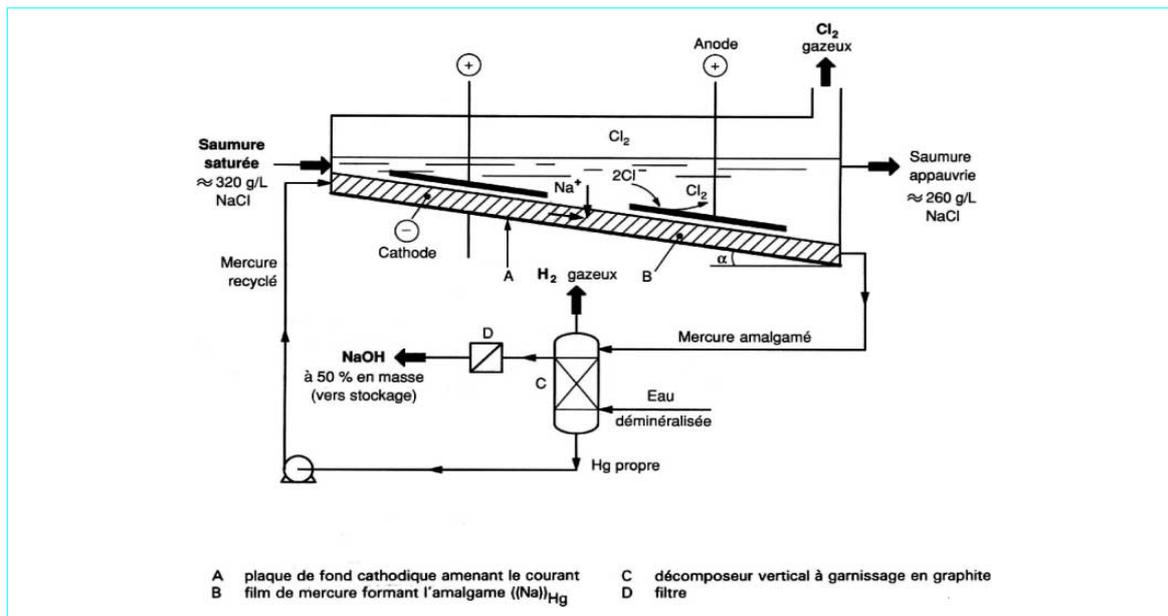


Figure 2 – Schéma de principe du procédé « mercure »

2. Procédé « diaphragme »

La saumure, après avoir traversé l'anolyte où a lieu le dégagement de chlore, percole à travers un diaphragme avant de subir la réaction cathodique. Il sort de la cellule une solution aqueuse contenant un mélange de soude et de sel non transformé. Un traitement ultérieur permet d'obtenir de la soude de qualité commerciale.

- Par tonne de chlore produit le procédé « diaphragme » nécessite :
 - environ 1,7 t de sel NaCl ;
 - une consommation énergétique voisine de 3 000 kWh ;
 - une consommation de vapeur comprise entre 2,5 et 3 t.

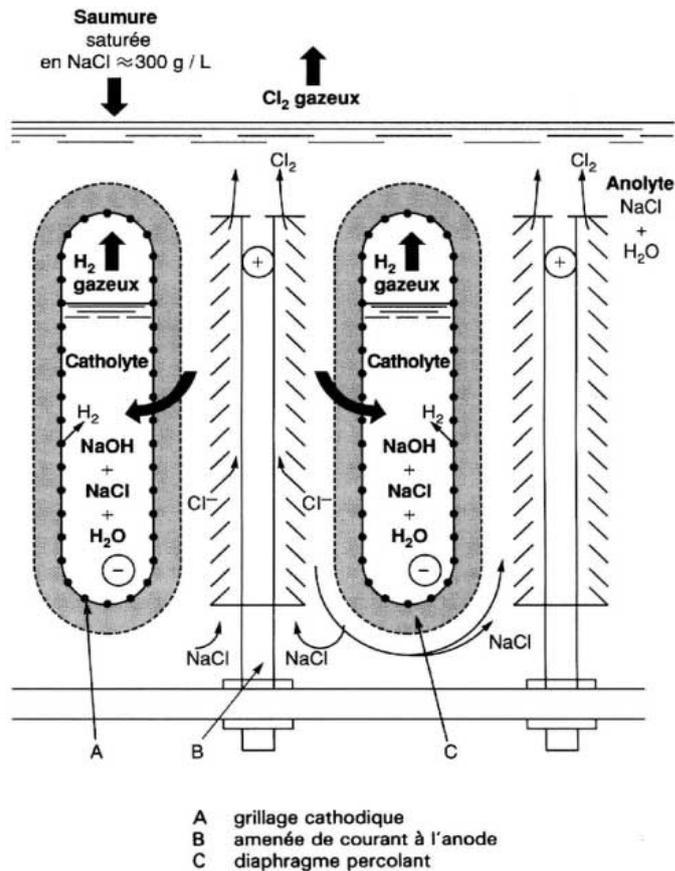


Figure 2– Schéma de principe du procédé « diaphragme »

3. Procédé « membrane »

Le séparateur³ entre les chambres anodique et cathodique est sélectif et laisse passer, sous l'action du champ électrique, exclusivement les ions Na^+ associés à des molécules d'eau (solvatation et électro-osmose). Cette membrane est constituée d'un squelette perfluoré sur lequel ont été greffés des groupes échangeurs de cations comme, par exemple, SO^- ou COO^- .

- Par tonne de chlore produite, le procédé « membrane » nécessite :
- environ 1,7 t de sel ;
 - une consommation énergétique voisine de 2 800 kWh ;
 - une consommation de vapeur inférieure à une tonne.

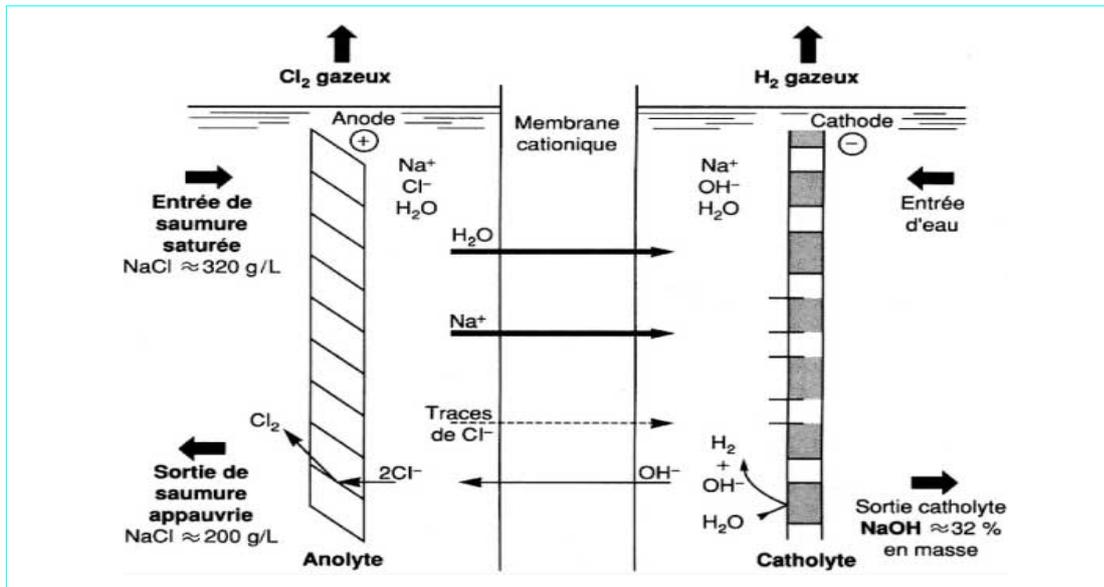


Figure 3– Schéma de principe du procédé « membrane »

Traitement du chlore sortant des cellules d'électrolyse

Le chlore de haute pureté sort humide et chaud des cellules. Il est refroidi puis est généralement séché au contact d'acide sulfurique dans des tours à garnissage.

Le chlore gazeux sec est soit utilisé tel quel, soit liquéfié.

Ce traitement est valable pour le chlore produit par électrolyse quel que soit le procédé : diaphragme, mercure ou membrane.

Comparaison des trois procédés d'électrolyse

Tableau 1 – Comparaison des trois procédés chlore-soude par électrolyse de solutions aqueuses de NaCl		
Procédé	Avantages	Inconvénients
Mercure	<ul style="list-style-type: none"> — Obtention directe de soude à 50 % en masse sans sel. — Pas de consommation de vapeur. 	<ul style="list-style-type: none"> — Emploi de mercure et coût de protection de l'environnement. — Forte consommation d'énergie électrique. — Emploi de sel solide.
Diaphragme	<ul style="list-style-type: none"> — Sel solide généré au niveau de la section de concentration de la soude. 	<ul style="list-style-type: none"> — Emploi d'amiante. — Forte consommation de vapeur. — Qualité de soude affectée par la présence de sel (1 %). — Faible densité de courant.
Membrane	<ul style="list-style-type: none"> — Haute qualité de soude. — Faible consommation énergétique. — Flexibilité opératoire. 	<ul style="list-style-type: none"> — Emploi de sel solide. — Nécessité d'une saumure ultrapure. — Coût des membranes. — Sensibilité des membranes aux conditions d'exploitation.

- D'un point de vue **coût d'exploitation**, les trois procédés sont très voisins. Quant à l'**investissement**, le procédé « membrane » présente un léger avantage.
- il paraît exclu de construire de nouvelles salles exploitant le procédé « mercure » pour des raisons liées à l'environnement.