

## Le développement industriel contemporain des membranes échangeuses d'ions

par Jean SARRAZIN,

Laboratoire d'Electrochimie, Université de Rennes.

---

Les membranes échangeuses d'ions, appelées également perm-sélectives, ont connu autour des années 60 un important développement industriel notamment lors de la mise en chantier d'installations de dessalement, par électrodialyse, d'eaux saumâtres. Ces membranes suscitent de nos jours un regain d'intérêt lié à un renouveau de leurs applications industrielles. En effet, le domaine d'application de l'électrodialyse s'est notablement étendu ; citons en particulier le traitement de certains effluents (récupération de métaux, purification accrue...). Notons également l'utilisation de ces membranes dans les procédés électrolytiques tels que l'électrolyse de l'eau par la technique dite s.p.e. (solid polymer electrolyte), l'électrosynthèse de l'adiponitrile (MONSANTO), et, évolution la plus marquante, la synthèse électrolytique du chlore et de la soude. Enfin, de tels matériaux sont également introduits comme séparateurs dans des piles et des accumulateurs.

Malgré cet essor contemporain, contrairement au cas des « résines échangeuses d'ions » que l'électroménager a contribué à faire connaître, ces membranes sont aujourd'hui peu connues du grand public en France. Le but de cet article est de donner quelques idées générales sur la constitution et les propriétés de ces matériaux, puis de passer en revue les principaux procédés industriels qui mettent en œuvre ces membranes. Cet article n'a pas la prétention d'être exhaustif. En particulier, seules seront considérées ici les membranes de conductivité ionique suffisamment élevée pour les applications citées précédemment ; il ne sera donc pas fait état de celles utilisées dans la construction d'électrodes spécifiques à membranes telles que l'électrode de verre... Enfin, le lecteur intéressé par une vue plus large sur les membranes artificielles pourra se reporter à une documentation moins spécifique [1].

### 1. GENERALITES SUR LES MEMBRANES ECHANGEUSES D'IONS (m.e.i.).

Les matériaux constituant ces membranes peuvent être de nature organique ou inorganique. Cette dernière catégorie ne

sera abordée que dans l'étude des générateurs électrochimiques puisque c'est dans ce secteur d'activité que de telles membranes sont employées (alumine  $\beta$ ).

### 1.1. Classifications.

Les membranes organiques se présentent sous la forme de feuilles dont l'épaisseur est généralement de l'ordre de quelques dizaines à quelques centaines de microns, et leur aspect extérieur peut être voisin de celui de la couverture du présent bulletin ou proche de celui du film plastique utilisé pour son emballage...

La caractéristique première d'une membrane échangeuse d'ions est sa faculté à opposer des résistances différentes au passage de différents ions. On distingue les membranes cationiques, qui permettent la circulation des cations, et les membranes anioniques dans lesquelles peuvent circuler des anions. Cette propriété est obtenue par la fixation, à l'intérieur de la membrane, de groupes ioniques (fig. 1). La membrane comporte donc des sites chargés fixes, liés au réseau, et l'électroneutralité est assurée par la présence d'ions, mobiles, de charge de signe contraire, appelés contre-ions.

Pour la nature des groupes immobilisés employés dans la confection des m.e.i., on peut citer :

- en ce qui concerne les membranes cationiques, des groupements sulfonique —  $\text{SO}_3^-$  (dont l'acide conjugué est fort), sulfonamide —  $\text{SO}_2\text{NR}^-$  ou carboxylate —  $\text{CO}_2^-$  (acides conjugués faibles) ;
- quant aux membranes échangeuses d'anions, des groupes ammonium, généralement quaternaire —  $\text{NR}_3^+$ .

La présence de ces groupements chargés fixes, introduits en quantité relativement importante, exclut pratiquement la présence dans la membrane d'ions de même signe, tant que la solution au contact de la membrane n'est pas trop concentrée. Ainsi ces membranes permettent la migration sélective en leur sein soit des cations, soit des anions ; c'est pourquoi elles sont parfois appelées permsélectives.

Les modes de préparation des membranes échangeuses d'ions permettent de distinguer deux grandes catégories de produits :

- les membranes hétérogènes sont confectionnées à partir de grains fins de résines échangeuses d'ions ; ces derniers sont enrobés dans un support polymérique inerte et le mélange étalé en feuille. Les propriétés de telles membranes sont évidemment fonction de la teneur relative en grains de résine, en liant et en espace de pores ;

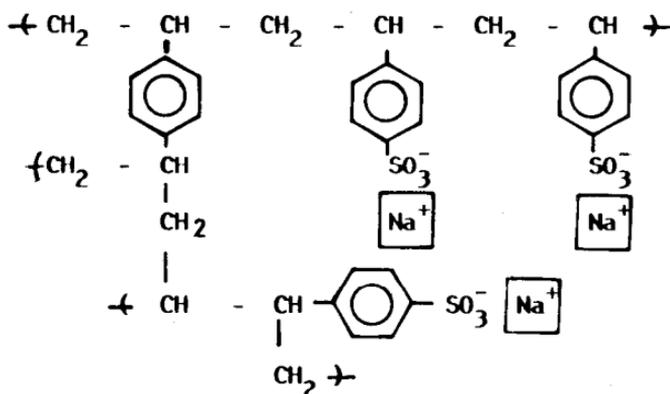


Fig. 1 a).

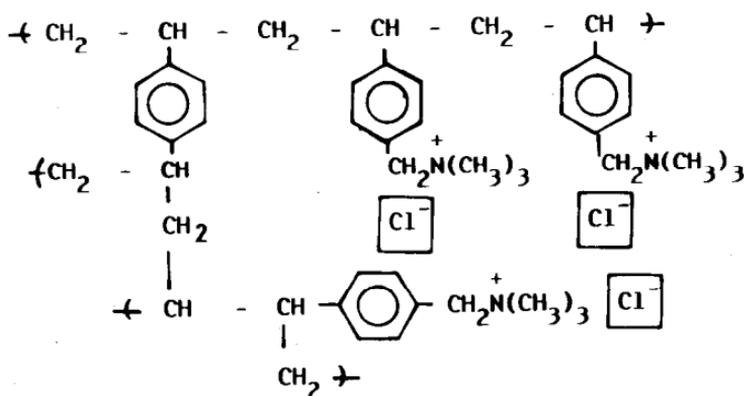


Fig. 1 b).

Fig. 1. — Exemples de structures de membranes échangeuses d'ions :  
 a) membrane cationique,  
 b) membrane anionique.

— les membranes homogènes présentent une phase unique ; elles sont obtenues par polycondensation ou polyaddition à partir de composés contenant le substituant chargé. Les sites chargés sont alors directement portés par les molécules de polymère constituant la membrane.

### 1.2. Quelques propriétés.

L'utilisateur potentiel d'une membrane échangeuse d'ions doit prendre en considération les propriétés physicochimiques que

possède la membrane dans les conditions d'utilisation qui lui sont propres.

Les utilisations de m.e.i. citées dans l'introduction nécessitent des membranes, conducteurs ioniques, de *résistance électrique* aussi faible que possible, afin que l'échauffement dû à l'effet Joule soit assez limité et que le rendement énergétique de la cellule n'en soit pas trop diminué.

L'autre caractéristique électrique essentielle d'une membrane est sa *sélectivité* vis-à-vis de la migration ionique. Cette sélectivité peut être mesurée par les *nombre de transport* des différents ions à travers la membrane ; le nombre de transport indique quelle est la fraction du courant total transporté par le porteur de charge considéré. Ainsi, une membrane cationique parfaitement sélective immergée dans une solution d'électrolyte présenterait un nombre de transport de 1 pour le cation et de 0 pour l'anion (et réciproquement pour une membrane anionique). En réalité, ces membranes ne sont pas parfaites à cause de la présence de quelques co-ions qui les pénètrent ; ces imperfections sont liées à la capacité d'échange de la membrane (qui est une mesure de la concentration volumique ou massique des sites chargés dans la membrane) et à la concentration de l'électrolyte dans la solution. Par exemple, les membranes cationiques Nafion au contact de solutions de chlorure de potassium présentent des nombres de transport des cations  $K^+$  de l'ordre de 0,7 pour  $KCl$  1 M/3 M et de 0,95 pour  $KCl$  0,1 M/0,5 M. Ceci est une illustration d'un aspect général des propriétés des membranes échangeuses d'ions : celles-ci présentent rarement un caractère intrinsèque et l'environnement dans lequel est immergée la membrane peut avoir une importance prépondérante.

Une autre propriété nécessaire pour l'utilisation industrielle d'un matériau est sa *longévité*. En effet, il ne peut être question de remplacer trop souvent une membrane placée dans un empilement constituant une cellule ou une série de cellules d'électrolyse ou d'électrodialyse par exemple. Il convient donc que les matériaux utilisés présentent une bonne *stabilité* vis-à-vis des *agents chimiques* à leur contact. En particulier, leur comportement vis-à-vis des acides, de bases, d'oxydants ou de réducteurs peut être un élément primordial pour le choix d'un matériau dans la perspective d'une utilisation donnée. De même, des *propriétés mécaniques* telles que le gonflement lié à la pénétration du solvant, la résistance à la déchirure et l'élasticité nécessaires à une durée de vie suffisante lorsque des variations de pression interviennent, la tenue à l'échauffement et donc le domaine de température permis pour l'utilisation font partie des caractéristiques à prendre en considération au plan industriel.

Notons enfin que les phénomènes de transfert de charge à travers la membrane échangeuse d'ions ne sont pas les seuls

phénomènes de transport qui interviennent. En effet, des flux de solvant, parfois importants, sont observés sous l'effet de la pression *osmotique* ou de l'*électro-osmose* (les ions qui migrent étant alors accompagnés d'un cortège de molécules de solvant). Lorsque des gaz sont préparés par réactions électrochimiques aux électrodes, il va de soi que la perméabilité à ces gaz de la membrane mise en œuvre doit être faible pour que les produits ne soient pas mélangés par diffusion; par exemple, dans le cas de l'électrolyse de l'eau, on souhaite préparer de l'hydrogène et de l'oxygène, mais assurément pas le mélange des deux produits.

## II. ELECTRODIALYSE.

### II.1. Principe.

La fig. 2 représente schématiquement un électrodialyseur. Il est constitué par un ensemble de membranes anioniques et cationiques, disposées alternativement (ou dans un ordre bien défini selon le but fixé), qui délimitent plusieurs compartiments. Dans les compartiments extrêmes, sont placées deux électrodes dont l'une fonctionne en anode et l'autre en cathode. Contrairement au cas des électrolyses, le rôle premier de ces électrodes n'est pas la réalisation des réactions électrochimiques, mais l'application d'un champ électrique à travers la cellule pour entraî-

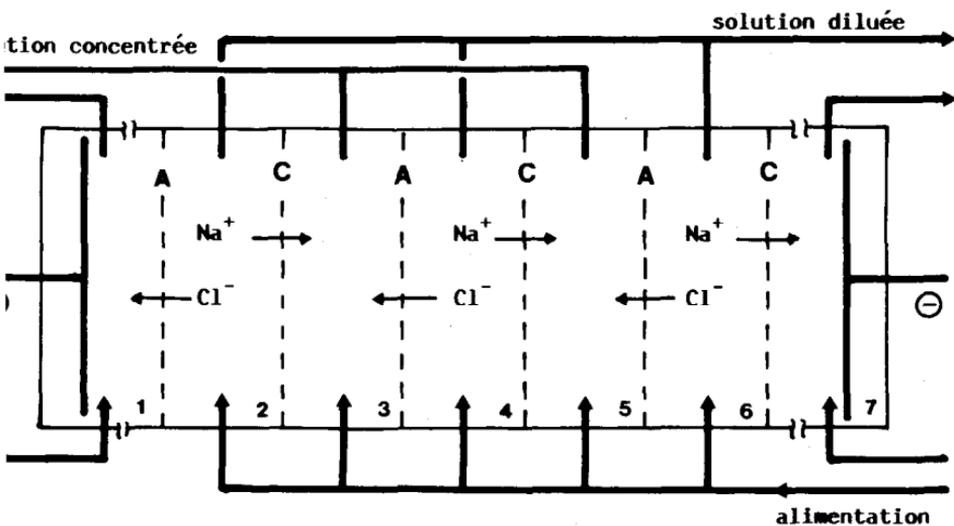


Fig. 2. — Principe de fonctionnement d'une cellule d'électrodialyse appliquée au dessalement de l'eau :

A : membrane anionique,  
C : membrane cationique.

ner ainsi la migration des ions. Les anions auront tendance à se diriger vers le pôle positif, et les cations vers la cathode. Etant donné la sélectivité des membranes utilisées, le passage de courant électrique entre les électrodes se traduit par un accroissement de concentration en substance ionique dans certains compartiments (ceux numérotés 3, 5 sur la fig. 2) au détriment du contenu des compartiments voisins (nos 2, 4 et 6). En particulier, un tel dispositif permet le passage de sels ionisés de milieux dilués vers des milieux plus concentrés. La consommation énergétique correspondante est déterminée par la tension appliquée entre les électrodes et le rendement faradique. Ce dernier est uniquement fonction des propriétés des membranes employées (nombres de transport). En ce qui concerne la tension de cellule, elle fait intervenir les termes liés aux réactions aux électrodes (écart des potentiels thermodynamiques et surtensions) et les chutes ohmiques dans les différentes phases (membranes anioniques et cationiques, solutions concentrées et solutions diluées). Pour les cellules effectivement utilisées en électrodialyse, qui contiennent un empilement de plusieurs centaines de paires de membranes, les termes ohmiques sont largement prépondérants par rapport à ceux dus au fonctionnement des électrodes. En particulier, les compartiments contenant les solutions diluées présentent une résistivité élevée, et leur épaisseur doit être aussi faible que possible.

REMARQUE : Aucun détail n'est donné, dans cet exposé de principe, sur les deux compartiments extrêmes, mais leur comportement est à prendre en considération pour chaque application.

L'électrodialyse peut donc être mise en œuvre en vue de réaliser différentes opérations : pour concentrer des solutions ioniques, pour épurer de telles solutions, pour séparer des espèces ioniques de produits non ionisés, pour réguler des concentrations ioniques.

## II.2. DESSALEMENT DE L'EAU PAR ELECTRODIALYSE.

Selon les conditions locales, le procédé peut être mis en œuvre soit pour obtenir des solutions concentrées de chlorure de sodium, soit, au contraire, pour rendre potable une eau salée.

Il constitue la première étape, après filtration, de la préparation annuelle de plus d'un million de tonnes de sel cristallisé au Japon [2]. L'eau de mer est concentrée par électrodialyse jusqu'à une teneur de 200 g/l avant qu'il ne soit procédé à l'évaporation de l'eau. Cette méthode permet également la préparation des solutions concentrées nécessaires à la synthèse électrolytique du chlore. Notons que, outre les propriétés générales requises pour des membranes d'électrodialyse, une application aussi par-

ticulière nécessite des membranes qui évitent une trop grande concentration en ions multivalents tels que  $\text{Ca}^{2+}$  ou  $\text{SO}_4^{2-}$  qui peuvent conduire à des précipitations.

Le dessalement d'eau de mer, contenant de 30 à 40 g/l de sel, au moyen de cette technique, est couramment réalisé jusqu'à des teneurs de 500 ppm. Cependant, les surfaces de membranes nécessaires sont alors importantes et l'osmose inverse (technique mettant en œuvre d'autres membranes et des pressions supérieures à la pression osmotique de la solution) est généralement moins onéreuse. En revanche, la production d'eau potable par électrodialyse d'eaux saumâtres (contenant de 2 à 4 g/l de sel) est plus compétitive, et c'est dans ce domaine que le développement industriel est le plus large; on traite ainsi dans le monde plusieurs dizaines de milliers de mètres cubes quotidiennement.

### **II.3. Recyclage d'ions métalliques dans les déchets industriels.**

Les industries de traitement de surface peuvent être intéressées par le recyclage de leurs eaux de rinçage [3], soit dans la perspective de les purifier avant rejet à l'extérieur ou avant réutilisation, soit dans le but d'éviter des pertes coûteuses. L'électrodialyse se prête parfaitement à la récupération des cations métalliques. Par exemple, les eaux de rinçage des pièces après nickelage contenant environ 1 g/l de  $\text{NiSO}_4$  peuvent être ainsi concentrées jusqu'à 60 à 80 g/l et la solution obtenue peut être réintroduite dans le bain de nickelage. De même, pour les opérations de production de circuits imprimés, l'électrodialyse peut être utilisée pour réguler la concentration en formiate et en sulfate présents dans les bains. Signalons enfin l'intérêt de la méthode pour le traitement d'eaux contaminées, même faiblement, par des cations radioactifs.

### **II.4. L'électrodialyse dans l'industrie alimentaire.**

De nombreuses études ont été effectuées ces dernières années et plusieurs applications semblent prometteuses. Ainsi de la déminéralisation des résidus de laiterie : les lactosérums (petit lait), à condition d'avoir été déminéralisés, sont une excellente source de protéines, de lactose et de vitamines. De même, l'électrodialyse peut être appliquée à la diminution de la teneur en tartrate des vins.

Ce procédé est également envisagé pour la régulation de l'acidité dans la préparation de jus de fruits. Avec la disposition particulière des membranes, proposée sur la fig. 3, la solution circulant entre les deux membranes cationiques (compartiment n° 3) est acidifiée; la quantité de protons ajoutés (en fait, ils

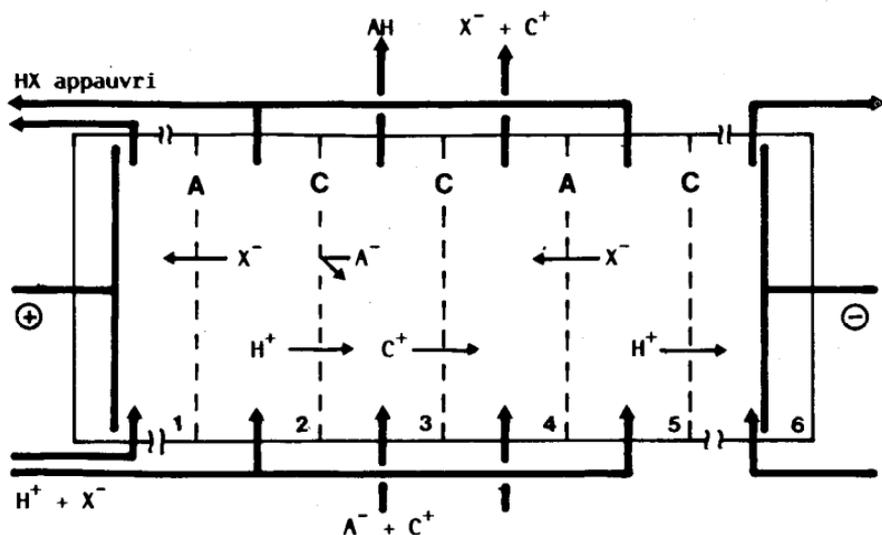


Fig. 3. — Exemple de dispositif permettant la régulation du pH d'une solution.

sont substitués à des cations de la solution à traiter) est réglée par l'intensité du courant d'électrodialyse. Symétriquement, le passage entre deux membranes anioniques peut permettre la substitution d'anions par des ions OH<sup>-</sup>.

### II.5. Valorisation de solutions de sels.

La récupération d'un acide et d'une base à partir de leur sel peut être envisagée grâce à une cellule à trois compartiments dans laquelle la disposition des membranes et électrodes est celle de la fig. 4. Le compartiment central est appauvri en ions par

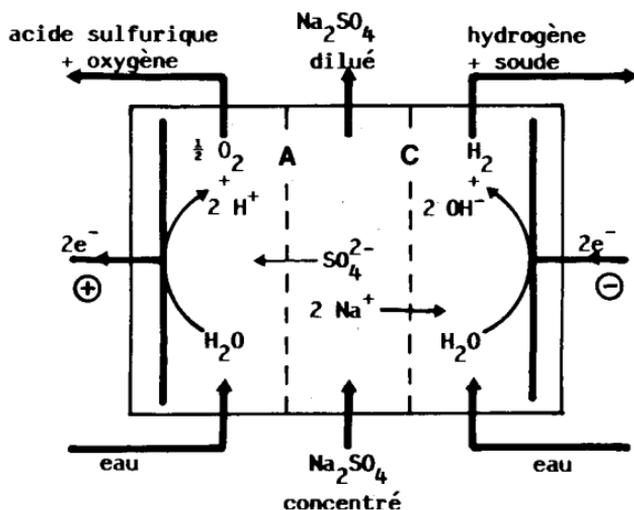


Fig. 4. — Valorisation du sulfate de sodium.



D'autres couples oxydoréducteurs ont été proposés, tels que  $\text{TiO}^{2+}/\text{Ti}^{3+}$ ,  $\text{Br}_3^-/\text{Br}^-$ ,  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ ...

De tels générateurs constituent des convertisseurs énergie chimique  $\rightarrow$  énergie électrique dont les réactifs doivent être considérés comme un moyen de stockage d'énergie. Ils ne semblent pas avoir reçu à ce jour d'applications notables.

### III.2. Piles à électrolyte solide en alumine $\beta$ .

L'électrolyte solide dit alumine  $\beta$  est un aluminat de sodium de composition  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$ . Sa structure fait apparaître des couches de motifs dont la structure est de type spinelle, à base d'ions aluminium et oxyde. Ces couches sont séparées les unes des autres par des ponts aluminium oxygène et l'espacement entre couches est suffisant pour permettre une mobilité d'ions  $\text{Na}^+$  telle que le cristal présente une conductivité supérieure à  $0,03 \text{ S.cm}^{-1}$  à  $25^\circ\text{C}$ . Ce matériau est donc anisotrope et présente des plans de conduction privilégiés. Cette dernière est assurée par les ions sodium. Une céramique d'alumine  $\beta$  peut être utilisée sous forme de membrane échangeuse de cations et présente une bonne tenue mécanique à haute température.

La fig. 5 montre la coupe d'un accumulateur sodium soufre dans lequel se produit la réaction de formation de polysulfure suivante :

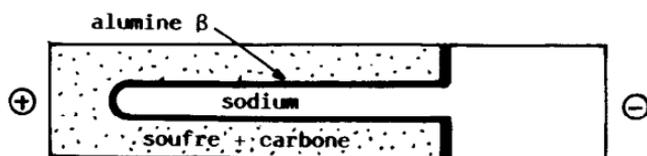


Fig. 5. — Coupe schématique d'un accumulateur sodium soufre à alumine  $\beta$ .

La membrane a généralement la forme d'un doigt et la température de fonctionnement est de l'ordre de  $350^\circ\text{C}$ . Les réactifs sont à l'état liquide, ce qui permet un bon contact avec l'électrolyte qui est solide. Le soufre n'étant qu'un piètre conducteur électronique, il est mélangé à du graphite qui assure le rôle de collecteur de courant à la cathode. La tension de cellule est de l'ordre de  $2,1 \text{ V}$  et ces accumulateurs en sont presque au stade commercial. Des unités de  $160 \text{ A.h}$  de capacité ont été fabriquées, et leurs durées de vie laissent récemment prévoir leur utilisation dans la traction automobile [3,4].

### III.3. Piles à combustible à gaz.

Les piles à combustible mettant en jeu une m.e.i. utilisent le matériau comme électrolyte solide [3,5] : les électrodes sont des dépôts conducteurs électroniques poreux plaqués sur les deux faces de la membrane. Du noir de platine est utilisé pour la fabrication de l'anode où l'on oxyde  $H_2$  en  $H^+$ . Plusieurs types de membranes ont été mises en œuvre, mais les plus récents sont les polymères perfluorosulfoniques (*cf.* électrolyses). L'oxydant utilisé est parfois le chlore, mais plus généralement l'oxygène (de l'air) (fig. 6).

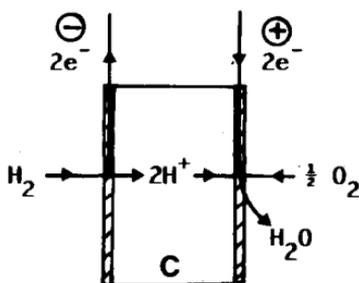


Fig. 6. — Schéma d'une pile à combustible  $O_2/H_2$  à membrane cationique (C).

## IV. ELECTROLYSES.

### IV.1. Synthèse électrolytique du chlore : cellule à membrane échangeuse d'ions.

L'industrie de la préparation du chlore par électrolyse de solutions aqueuses de chlorure de sodium est l'un des plus importants consommateurs d'électricité après l'industrie de l'aluminium. En effet, la capacité de production annuelle mondiale de chlore est voisine de 36 millions de tonnes [6] qui, pour l'essentiel, sont utilisées par l'industrie chimique organique, la production de polychlorure de vinyle et celle de solvants chlorés.

La synthèse du chlore [7] met en œuvre deux types traditionnels de cellules appelées cellules à diaphragme et cellule à cathode de mercure. Parmi les considérations économiques qui ont présidé au développement relatif des deux procédés, les facteurs prépondérants qu'il convient de mentionner sont :

- le coût de l'énergie électrique nécessaire au fonctionnement des électrolyseurs ;
- les difficultés de protection de l'environnement ;
- l'adéquation entre la qualité de la soude produite, qui peut

être considérée comme un sous-produit de la synthèse du chlore, et celle requise par les utilisateurs.

Ainsi, l'obtention de soude plus pure et plus concentrée, nécessaire à l'industrie textile, par le procédé à cathode de mercure avait rendu ce dernier prédominant (60 % à la fin de 1972 [8]). Cependant, à la suite de cas d'empoisonnement par le mercure, le gouvernement japonais en 1972 décida l'arrêt de la production de chlore par ce procédé et élaborait un plan de conversion au procédé au diaphragme.

D'autre part, des recherches poursuivies dès le début des années 60 dans le but de diminuer le coût énergétique du fonctionnement des cellules avait conduit à la mise au point d'électrodes aujourd'hui connues sous l'appellation de DSA (Dimensionally Stable Anodes) à base de titane recouvert de dioxyde de ruthénium contenant des oxydes d'autres métaux de transition [3]; de tels matériaux présentent en effet une faible surtension de dégagement de chlore, et permettent le fonctionnement des cellules sous une tension plus faible qu'avec des anodes de carbone; de plus, leur stabilité dimensionnelle a permis de diminuer l'écartement entre anodes et cathodes et, par conséquent, d'abaisser la chute ohmique dans la solution. Le remplacement des anodes de carbone par les DSA, déjà réalisé à 50 % en 1975, est aujourd'hui pratiquement achevé et ce seul changement a permis un gain énergétique de 8 à 15 %.

Par ailleurs, l'utilisation de telles anodes rendait possible la mise en œuvre de séparateurs plus fragiles que les classiques diaphragmes d'amiante, tels que les membranes échangeuses d'ions.

Le schéma de principe d'une cellule à m.e.i. est donné sur la fig. 7. Les membranes utilisées sont cationosélectives; il s'agit généralement de membranes à base de composés fluorés: Nafion, fabriquées par DU PONT DE NEMOURS (U.S.A.) (fig. 8a) ou produits de ASAHI CHEMICAL COMPANY (Japon) (fig. 8b). Le compartiment anodique est alimenté en solution concentrée de chlorure de sodium et le compartiment cathodique en eau pure. Les réactions électrochimiques sont identiques à celles qui se produisent dans le procédé à diaphragme. Le compartiment anodique s'appauvrit en chlorure de sodium par oxydation anodique des ions  $\text{Cl}^-$  et migration des ions  $\text{Na}^+$  à travers la membrane; simultanément, la réduction cathodique de l'eau produit de l'hydrogène et des ions  $\text{OH}^-$ , et une solution de soude est ainsi obtenue à la sortie du compartiment cathodique.

Ce procédé présente l'avantage de fournir de la soude assez pure et le coût énergétique est réduit de plus de 25 % par comparaison à celui du procédé à diaphragme [9]. Cependant, des

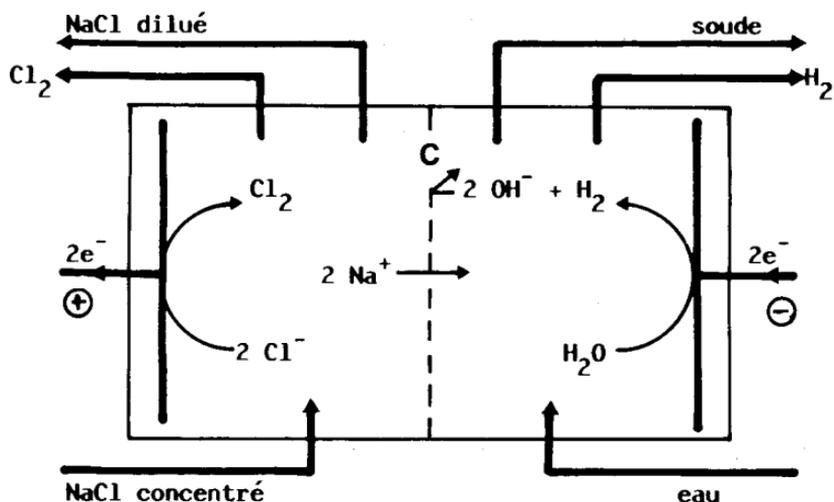


Fig. 7. — Principe de fonctionnement d'un électrolyseur à membrane pour la synthèse du chlore.

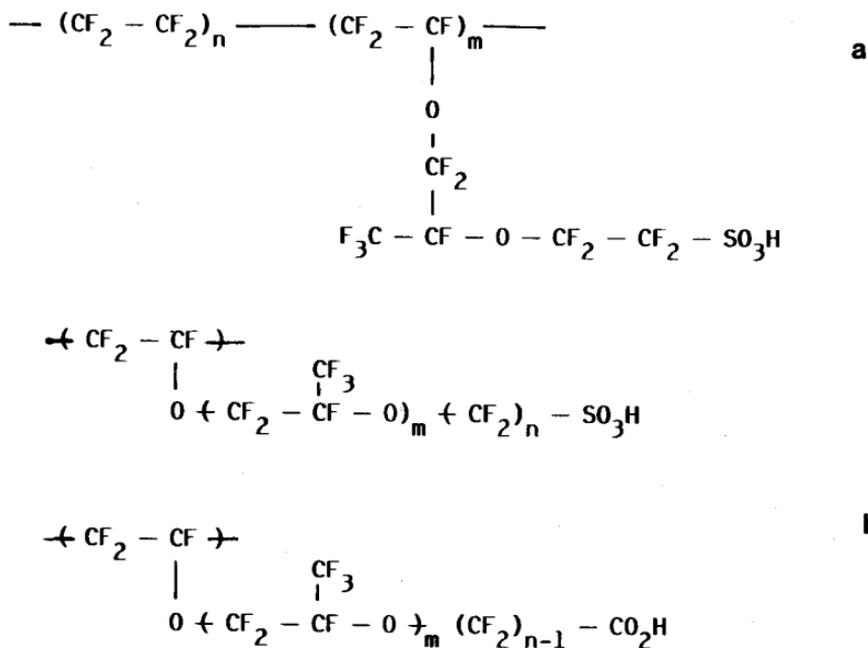


Fig. 8. — Motifs présents dans les membranes cationsélectives pour la synthèse électrolytique du chlore :  
 a) NAFION du PONT DE NEMOURS.  
 b) Asahi Chemical Company.

recherches sont toujours poursuivies pour améliorer la qualité des membranes, en particulier de deux points de vue :

- diminuer le nombre de transport des ions  $\text{OH}^-$  dans les membranes, qui devient important lorsque la concentration de la soude dans le compartiment cathodique est élevée ; ce phénomène limite en effet à 10-30 % la concentration de la soude ainsi préparée ;
- élever la conductivité des membranes, l'intensité étant actuellement limitée à  $6\,000\text{ A/m}^2$ .

Enfin, il est difficile, dans ce secteur d'activité en permanente évolution, de dire avec certitude quelle est la part actuelle des procédés à membrane dans la production de chlore, d'autant que celle-ci dépend légèrement des pays concernés. Ces procédés seraient entrés pour environ 1 million sur les 30 millions de tonnes fabriquées dans le monde en 1984 ; plus du tiers de la production japonaise fait appel à ce procédé [3]. Plus significatif de l'attention qu'il convient de prêter à ce sujet, est le fait qu'il semble que toute nouvelle installation ou toute modification d'unité de production soit tournée vers ce procédé. La priorité semble donc donnée à l'économie d'énergie, puisque ces modifications interviennent dans un secteur pour lequel une surcapacité de production existe dans le monde (l'industrie du chlore de l'Europe de l'Ouest n'a fonctionné qu'à 75 % de ses capacités en 1982, celle du Japon à 76 %, et la croissance annuelle prévue est de 1 à 2 %). ATOCHEM en France envisagerait la conversion au procédé à membrane de son unité de production de 300 000 tonnes annuelles de Lavéra [9].

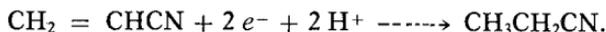
#### IV.2. Electrodimerisation de l'acrylonitrile.

Le nylon 6-6 utilisé pour la confection de fibres textiles synthétiques est fabriqué par condensation de l'acide adipique et de l'hexaméthylènediamine. Plusieurs voies sont commercialisées pour la synthèse de ces réactifs, à partir du propène, du butadiène ou du cyclohexane (fig. 9), et l'adiponitrile est un intermédiaire permettant l'accès tant à l'acide adipique qu'à l'hexaméthylènediamine.

L'électrolyse est une des cinq étapes de la synthèse du nylon selon la voie A de la fig. 9. La réaction électrochimique réalisée peut s'écrire :



et la principale réaction parallèle est la formation de propionitrile selon :



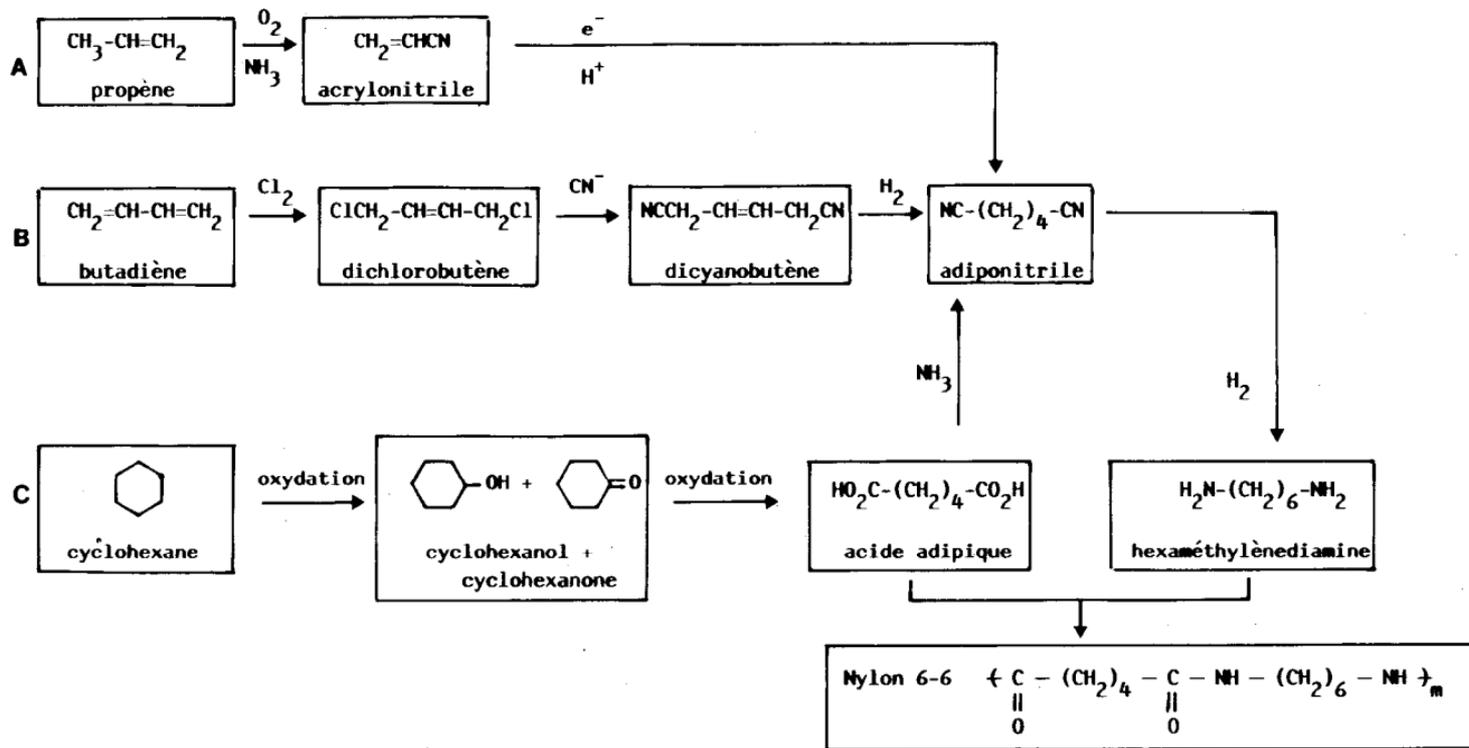


Fig. 9. — Procédés commerciaux de la synthèse du nylon 6-6.

L'adiponitrile n'est obtenu avec un bon rendement que si le catholyte est concentré en acrylonitrile et pas trop acide. La sélectivité du processus dépend en effet du pouvoir protonant de la solution à la surface de la cathode. C'est pourquoi l'électrolyte contient des cations ammonium quaternaires, hydrophobes, qui s'adsorbent sur l'électrode.

Cette électrodimerisation de l'acrylonitrile en adiponitrile est réalisée aux U.S.A. et en Grande-Bretagne par MONSANTO COMPANY et au Japon par ASAHI CHEMICAL COMPANY. Avec une production annuelle de plus de 200 000 tonnes [10], ce procédé est le plus important de l'électrochimie organique industrielle ; il a été introduit par MONSANTO en 1965 et le procédé développé alors utilise une membrane échangeuse de cations. Le schéma de principe est représenté sur la fig. 10. Le dispositif employé permet de répondre aux conditions de sélectivité évoquées précédemment. Le compartiment anodique est alimenté par une solution d'acide sulfurique qui fournit, par migration à travers la membrane vers le compartiment cathodique, les protons nécessaires. Le catholyte contient de l'acrylonitrile à forte concentration, de l'eau et un électrolyte organique (éthylsulfate de tétraéthylammonium) également en forte proportion pour que l'oléfine et l'eau soient dans une même phase. En pratique, afin d'éviter d'autres réactions secondaires, un système de circulation rapide du catholyte, avec extraction continue et recyclage, est utilisé et la composition est celle indiquée dans la légende de la fig. 10.

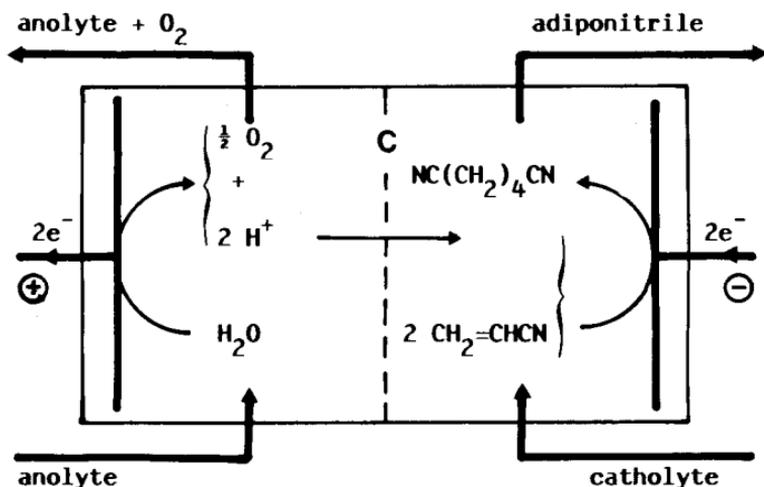


Fig. 10. — Hydrodimerisation de l'acrylonitrile par le procédé MONSANTO : (C) membrane cationique ; anolyte : acide sulfurique aqueux à 5 % ; catholyte : eau (28 %) + acrylonitrile (16 %) + adiponitrile (16 %) + éthylsulfate de tétraéthylammonium (40 %).

On remarquera que le procédé s'est développé très tôt, à une période où la technologie des m.e.i. n'avait pas encore atteint le niveau qui est le sien aujourd'hui. C'est pourquoi les travaux d'amélioration de l'électrosynthèse de l'adiponitrile sont orientés vers la mise au point de procédés d'électrolyse en cellule sans séparateur, par le choix d'électrolytes et de solvants organiques convenables.

#### IV.3. Electrolyse de l'eau : technique S.P.E. (solid polymer electrolyte).

L'électrolyse de l'eau est un moyen d'obtention d'hydrogène et d'oxygène très purs selon la réaction globale  $2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{H}_2 + \text{O}_2$ . L'hydrogène ainsi préparé a un prix de revient nettement supérieur à celui résultant de la conversion du méthane ou de la réduction de la vapeur d'eau par le carbone. C'est pourquoi l'électrolyse de l'eau n'est employée que lorsque la pureté des produits est essentielle, par exemple en vue d'hydrogénations dans l'industrie alimentaire. En outre, même s'il n'est pas rentable d'envisager la production d'hydrogène à grande échelle par ce procédé, il peut être intéressant de pouvoir disposer localement de petites unités de production soit d'hydrogène, soit même d'oxygène dans les domaines sous-marin ou aérospatial.

La thermodynamique indique une tension électrique minimale de 1,23 V pour la décomposition électrolytique de l'eau. En fait, en deça de 1,65 ou 1,7 V, on n'observe pas de dégagement gazeux ; ceci est essentiellement attribuable à l'irréversibilité de l'électrode à oxygène. Par ailleurs, l'obtention de produits gazeux à l'anode et à la cathode impose l'utilisation d'un séparateur entre les deux électrodes, et les procédés classiques font appel à des solutions de potasse et des diaphragmes à base de fibres d'amiante. Etant donné les surtensions de dégagement d'hydrogène et d'oxygène d'une part, ainsi que la chute ohmique dans l'électrolyte et le diaphragme d'autre part, les tensions appliquées sont de l'ordre de 2 à 2,6 V pour des intensités voisines de 1 à 6 kA/m<sup>2</sup> ; il en résulte des rendements énergétiques de 45 à 60 %.

Les unités de production à base de membranes échangeuses d'ions, développées depuis peu par GENERAL ELECTRIC, mettent en œuvre une membrane qui joue à la fois le rôle de séparateur et d'électrolyte. Les électrodes sont des matériaux poreux déposés sur les deux faces de la membrane (polymère perfluorosulfonique permettant la conduction par les protons) (fig. 11). Il suffit d'alimenter la cellule en eau pure du côté de l'anode. L'oxydation anodique produit d'une part de l'oxygène, et d'autre part des protons qui migrent à travers la membrane et sont réduits en hydrogène à la cathode. Des couches de carbone poreux (fig. 12) permettent la diffusion des gaz et servent de collecteurs de

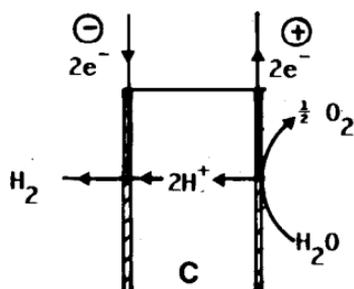


Fig. 11. — Principe de l'électrolyse de l'eau par la technique s.p.e.

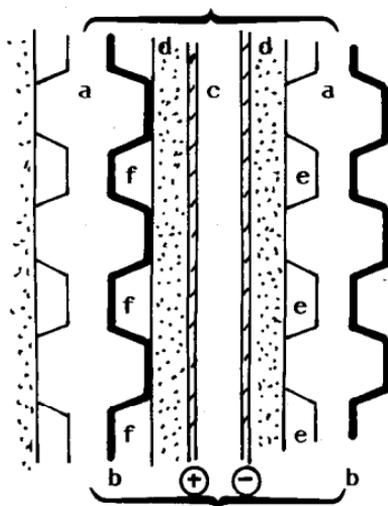


Fig. 12. — Coupe d'une cellule (montée en série) pour l'électrolyse de l'eau selon la technique s.p.e. :

- a) carbone ; b) feuille métallique ; c) membrane cationique s.p.e. ;
- d) substrat poreux collecteur de courant (carbone) ; e) eau + H<sub>2</sub> ;
- f) eau + O<sub>2</sub>.

courant. Ainsi, la distance entre l'anode et la cathode se limite à l'épaisseur de la membrane (0,2 à 3 mm). La tension électrique à appliquer est plus faible que dans les procédés alcalins classiques, et des densités de courant de 10 à 20 kA/m<sup>2</sup> peuvent être atteintes. Des unités pilotes équipées d'électrode de 1 m<sup>2</sup> opèrent actuellement à 80 °C sous 1,8 V avec une intensité de 10 kA [3] ; des modules fonctionnent également à 150 °C, sous 1,65 V avec un rendement faradique de 90 % [5].

On notera que le fonctionnement inverse de ce système est mis en jeu dans des piles à combustible O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>.

**Remarque.**

L'application de la technique s.p.e. à l'électrolyse de solutions d'acide chlorhydrique issues des effluents de chloration organique présente un intérêt certain. Elle permettrait la récupération de chlore dans des conditions prometteuses puisque l'électrode à chlore est moins irréversible que celle à oxygène.

**V. DIALYSE A EXCLUSION IONIQUE.**

Dans tous les procédés précédemment rencontrés, la m.e.i. est utilisée dans des systèmes faisant intervenir, d'une façon ou d'une autre, des électrodes à la surface desquelles se produisent des transferts d'électrons. La dialyse à exclusion ionique fait appel à l'échange d'ions entre deux solutions de natures et de concentrations différentes, séparées par une m.e.i. dans un dispositif schématisé sur la fig. 13 dans le cas de l'échange de cations.

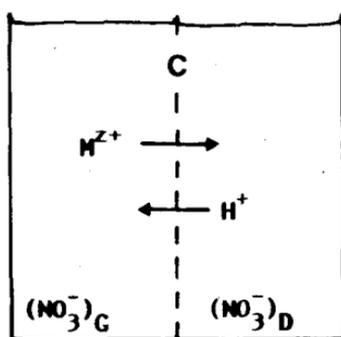


Fig. 13. — Dialyse à exclusion ionique de DONNAN.

Considérons le cas où l'on place dans le compartiment de gauche une solution diluée de nitrate du cation  $M^{z+}$ , et dans celui de droite une solution concentrée d'acide nitrique. Puisque le transport des anions à travers la membrane est pratiquement interdit, les concentrations ioniques totales de part et d'autre restent inchangées, mais une redistribution des cations s'effectue sous l'effet de la différence d'activité des ions dans les deux solutions. La diffusion des protons vers le compartiment de gauche implique un passage simultané de cations  $M^{z+}$  vers la droite ; si la concentration des protons à droite est suffisamment élevée, les cations  $M^{z+}$  peuvent diffuser à l'encontre de leur gradient de concentration. En effet, l'équilibre est atteint lorsque les concentrations (assimilées ici aux activités) ioniques vérifient la relation :

$$(M^{z+})_D / (M^{z+})_G = [(H^+)_D / (H^+)_G]^z.$$

L'efficacité du procédé est cependant sensible à la possibilité de pénétration des anions dans la membrane ainsi qu'au transfert de solvant par osmose.

La dialyse à exclusion ionique est actuellement développée au stade pilote [11] pour l'industrie nucléaire (récupération du césium-137, du strontium-90, concentration des ions uranyle). D'autres secteurs d'activité s'intéressent également à ce procédé qui pourrait permettre :

- la récupération de cuivre, de nickel, de cadmium, de chrome... dans les déchets des industries de l'électrodéposition,
- l'élimination de polluants tels que le mercure, le cadmium ou le plomb des déchets industriels ou miniers, ou celle du zinc dans l'industrie textile...

### CONCLUSION.

Les informations rapportées dans le présent article indiquent que les membranes échangeuses d'ions sont impliquées dans de nombreuses activités industrielles et jouent un rôle économique non négligeable. Le degré de développement des procédés à m.e.i. est très variable selon les secteurs d'activité. Certains procédés en sont au stade de l'étude de laboratoire, telle la réalisation d'électrolyses organiques en milieux peu conducteurs [12]. De nombreux champs d'application sont même encore inexplorés. Cependant, la diversité des efforts de recherche entrepris est révélatrice de l'enjeu économique de ces procédés.

En fait, cet essor n'est pas limité aux membranes échangeuses d'ions et d'autres procédés à membrane connaissent aujourd'hui un développement considérable, notamment l'osmose inverse, la pervaporation, la filtration et l'ultrafiltration. Ces techniques de séparation sont appelées à prendre rapidement une place de plus en plus importante dans notre environnement ; en effet, il est prévu que les marchés des procédés à membranes devraient, d'ici 1990, être multipliés par quatre pour l'osmose inverse, par dix pour l'ultrafiltration, et par huit pour l'électrodialyse [13].

---

## BIBLIOGRAPHIE

- 
- [1] R. AUDINOS, *Les membranes artificielles*, coll. Que sais-je ?, P.U.F. Paris, 1983.
- [2] M. SEKO, S. OGAWA, M. YOSHIDA, H. SHIROKI, *International Society of Electrochemistry 34th Meeting*, Erlangen, Germany, 1983.
- [3] D. PLETCHER, *Industrial Electrochemistry*, Chapman and Hall, London, 1982.
- [4] J. O'M. BOCKRIS et al., *Comprehensive Treatise of Electrochemistry*, Vol. 3 : *Electrochemical Energy Conversion and Storage*, Plenum Press, New York, 1981.
- [5] P. GALLONE, L. GIUFFRÉ, G. MODICA, *Electrochim. Acta*, 1983, 28, 1299.
- [6] S. VENKATESH, B.-V. TILAK, *J. Chem. Ed.*, 1983, 60, 276.
- [7] J. O'M. BOCKRIS et al., *Comprehensive Treatise of Electrochemistry*, Vol. 2 : *Electrochemical Processing*, Plenum Press, New York, 1981.
- [8] K. HASS, P. SCHMITTINGER, *Electrochim. Acta*, 1976, 31, 1115.
- [9] D.-E. HALL, E. SPORE, *J. Electrochem. Soc.*, 1985, 132, 252.
- [10] J.-H. WAGENKNECHT, *J. Chem. Ed.*, 1983, 60, 271.
- [11] M.-H. KELLY, D. RANDALL, R.-M. WALLACE, documents Du Pont de Nemours.
- [12] J. SARRAZIN, A. TALLEC, *J. Appl. Electrochem.*, 1985, 15, 85.
- [13] L. COT, *Le courrier du C.N.R.S.*, 1985, 61-62, 60.
-