

## DICHLORE 1993

**MATIÈRES PREMIÈRES** : principalement NaCl cristallisé ou du sel de dissolution afin d'obtenir des saumures contenant environ 320 g de NaCl/l.

Énergie : 2 200 à 3 500 kWh/t de dichlore, jusqu'à 60 % du coût de production de Cl<sub>2</sub>.

**FABRICATION INDUSTRIELLE** : principalement par électrolyse.

A partir généralement de NaCl en solution (consommation de 1,7 t de NaCl par t de dichlore), mais aussi à partir de KCl en solution et NaCl fondu (en France, par Métaux Spéciaux (Pechiney) à Pomblière Saint Marcel (73), sous produit de la fabrication de Na, voir le chapitre consacré au sodium).

Du dichlore est également produit, à partir de HCl, sous-produit de chlorations organiques, par électrolyse (capacité mondiale : 510 000 t de Cl<sub>2</sub>/an). En France, Rhône-Poulenc a exploité, jusqu'en 1993, une unité de 22 000 t/an à La Madeleine (Lille, 59).

Du dichlore est produit, selon le procédé Deacon, à partir de HCl, lors de la fabrication de chlorure de vinyle (voir plus loin) mais il est immédiatement consommé.

L'électrolyse a lieu dans des : en 1990, en % de la production mondiale et ( ) en 1993, en France :

- cellules à diaphragmes : 50 % (35 %),
- cellules à mercure : 35 % (50 %),
- cellules à membranes échangeuses d'ions : 15 % (15 %), 77 % au Japon, 6 % en Europe de l'ouest. Toutes les nouvelles unités de production en construction fonctionneront à l'aide de cellules à membranes. En France, mise en service, par Elf Atochem à Fos-sur-Mer (13), en 1992, d'une unité de 120 000 t/an de Cl<sub>2</sub>. En mai 1992, inauguration de l'installation de Solvay à Tavaux (39) : 120 000 t/an de Cl<sub>2</sub>.

Caractéristiques des différents procédés :

Procédé	Densité courant (kA/m <sup>2</sup> )	Tension (V)	Consommation énergie	
			Électrolyse (kWh/t Cl <sub>2</sub> )	Concentration (t vapeur)
Mercure	10 - 15	3,9	2 700 - 3 500	0
Diaphragme	2,5 - 2,7	3,5	2 500 - 3 000	2,5 - 3
Membrane	3 - 4,5	3,1	2 200 - 2 800	< 1

**Cellules à cathode de mercure** : elles utilisent du sel cristallisé mis en solution saturée.

Avant électrolyse, la saumure est traitée à l'aide de carbonate ou de chlorure de baryum, pour éliminer les ions sulfates, puis à l'aide de soude et de carbonate de sodium pour éliminer, par précipitation des hydroxydes, les ions  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  et des ions métalliques gênants tels que ceux de chrome, vanadium et molybdène.

Chaque cuve de 25 à 30 m<sup>2</sup> de surface sur 30 cm de hauteur contient, par exemple, 250 plaques DSA (de 30x70 cm). Les anodes DSA (Dimensionally Stable Anodes) sont en titane recouvert d'oxydes de Ti et ruthénium, leur durée de vie est de 5 à 8 ans. Elles sont disposées parallèlement à la surface du mercure. Le mercure (3 à 4 t/cellule) jouant le rôle de cathode a une épaisseur de 3 mm et s'écoule à la vitesse de 1 m/s, la cuve étant inclinée. La distance entre les anodes et le mercure est de 1 cm. L'électrolyse est effectuée à une température de 85°C et à pH = 4 afin d'éviter la dismutation du dichlore. Il se forme un amalgame avec le mercure qui contient de 0,2 à 0,5 % de sodium. La consommation de mercure est supérieure à 10 g/t de chlore. Après électrolyse, la concentration de la saumure est d'environ 260 g de NaCl/l. Elle est à nouveau concentrée par ajout de NaCl cristallisé, l'électrolyse à cathode de mercure ne consommant pas d'eau dans la partie électrolyse.

L'amalgame est décomposé, en présence d'eau déminéralisée, dans des tours d'acier remplies de morceaux de graphite imprégnés par un métal de transition (Fe ou Ni). Ce procédé donne, en général, de la soude exempte de NaCl, à une concentration de 50 % qui peut être augmentée à 70 %. H<sub>2</sub> formé est récupéré.

Les capacités de production des usines sont de 50 000 à 300 000 t de dichlore/an. Une production de 250 000 t de Cl<sub>2</sub>/an nécessite l'utilisation d'une centaine de cuves.

**Cellules à diaphragmes** : elles utilisent directement du sel de dissolution qui est purifié pour éliminer les ions  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Mg}^{2+}$  susceptibles de former, lors de l'électrolyse, des hydroxydes qui colmateront le diaphragme.

Le diaphragme est en amiante imprégné de PTFE (polytétrafluoréthylène). Il est changé tous les ans. Les cathodes sont en grillage d'acier doux recouvert de nickel. Leur durée de vie est de 15 à 20 ans. Après électrolyse, la solution de soude (140 g de NaOH/l) contient également du NaCl (160 g/l). La solution doit être concentrée par évaporation de l'eau au cours de laquelle NaCl cristallise, ce qui permet de le séparer de la solution et de le recycler. On obtient ainsi, une solution de NaOH à 50 % contenant de 1 à 2 g/l de NaCl.

Les capacités de production des usines vont jusqu'à 360 000 t de dichlore/an.

**Cellules à membranes** : elles utilisent du sel cristallisé mis en solution. La saumure doit être fortement purifiée (à l'aide de résines échangeuses d'ions). La concentration

en  $Mg^{2+}$  et  $Ca^{2+}$  doit être  $< 20$  ppb.

Le séparateur des compartiments anodiques et cathodiques est constitué de membranes cationiques (perméables aux cations). Ce sont des polymères perfluorosulfoniques ("Nafion" de Du Pont de Nemours) ou perfluorocarboxyliques ("Flemion" de Asahi Glass). Les cathodes sont en nickel, les anodes du type DSA. L'usine Solvay de Tavaux utilise 68 cellules montées en série sous une intensité de 170 000 A. Chaque cellule comprend 26 membranes séparant autant de compartiments anodiques et cathodiques. Les membranes sont changées tous les 2 à 3 ans. L'économie d'énergie est de 20 % par rapport aux cellules à mercure.

La plus grosse unité mondiale de production (capacité : 622 000 t de  $Cl_2$ /an) a été mise en route en 1992, par la société Formosa Plastics, à Point Confort, Texas, Etats-Unis.

Problèmes : la conductivité des membranes est faible et leur sélectivité est limitée par la concentration en NaOH. Actuellement la concentration maximale atteinte est de 30 à 35 % en NaOH, la soude ayant une teneur en NaCl  $< 50$  ppm.

**Coproducts** : NaOH : 1,13 t/t  $Cl_2$ .

$H_2$  : 28 kg/t  $Cl_2$  (ce dihydrogène est de haute pureté).

**Remarque :**

L'électrolyse de NaCl produit simultanément  $Cl_2$  et NaOH. La production est, en général, commandée par la demande en  $Cl_2$ . NaOH est plus facile à stocker et surtout peut être produit autrement (voir le chapitre correspondant).

**Problèmes :**

- Cellules à mercure : pollution par le mercure. Toutes les cellules japonaises à mercure ont été remplacées fin 1986. Plus de projet, dans le monde d'usine à cathode de Hg.
- Cellules à diaphragme : principalement liés aux risques, pour la santé humaine, lors de la manipulation de l'amiante, pendant son extraction et ses transformations.

**Conditionnement** : A la sortie des cuves d'électrolyse,  $Cl_2$  à 90°C est saturé en vapeur d'eau. Il est refroidi (condensation de la majeure partie de la vapeur d'eau) puis séché avec de l'acide sulfurique concentré dans des tours à garnissage.

- 80 % de la production est transformé sur le lieu de production.
- Le dichlore est transporté sous forme liquéfiée, comprimé à 3,5 bars.

**PRODUCTIONS** : capacités de production en 1992 en millions de t. Monde (1989) : 41,2, Union européenne : 9,8.

États-Unis	11,9	ex-URSS (1989)	3,0
Allemagne	3,7	Chine (1989)	3,0

Japon	3,5	France	1,6
-------	-----	--------	-----

En 1992, production dans l'ex-URSS : 2,7 dont Russie : 2, Ukraine : 0,4.

Productions, en 1993, en millions de t. Monde (1989) : 37, États-Unis : 10,9. Pour l'Europe de l'Ouest :

Allemagne	2,86	Belgique	0,65
France	1,39	Espagne, Portugal	0,59
Royaume Uni	0,90	Pays-Bas, Danemark	0,54
Italie	0,86	Scandinavie	0,49

**PRODUCTEURS** : en Europe de l'Ouest, en 1989, en % d'une capacité de 11 106 t/an.

Solvay	13 %	Bayer	7 %
ICI	12 %	Akzo	6 %
Dow Chemical	8,5 %	Hoechst	6 %
Elf Atochem	7,5 %	Enichem	5 %

**SITUATION FRANÇAISE** : en 1993

- Production : 1 388 636 t.

- Importations : 25 000 t.

- Exportations : 11 900 t.

**Capacités de production** : (Hg) : mercure, (D) : diaphragme, (M) membranes.

Lavéra (Elf Atochem)	320 000 t (Hg-D)	Jarrie (Elf Atochem)	170 000 t (Hg)
Pont de Claix (Rhône-Poulenc)	250 000 t (D)	Fos (Elf Atochem)	270 000 t (D-M)
Saint Auban (Elf Atochem)	180 000 t (Hg)	Tavaux (Solvay)	360 000 t (Hg-M)

**Producteurs** : Elf Atochem : 58 % de la production française, n°4 mondial avec une capacité mondiale de 1,8 million de t/an.

Autres producteurs : Solvay et Rhône-Poulenc. EMC (Tessenderlo Chemie) produit du dichlore en Belgique.

**UTILISATIONS** : en 1992, en Europe de l'Ouest et ( ) en 1990 aux États-Unis.

CVM/PVC	34 % (29 %)	Solvants chlorés	8 % ( 7 %)
Autres composés organiques	23 % (12 %)	Dérivés en C3 et C4	5 % (14 %)
Composés minéraux	16 % (11 %)	Dichlore	3 % (20 %)

	(%)	élémentaire	(%)
Chlorométhanes	11 % ( 7 %)		

**Utilisation principale :** la fabrication du chlorure de vinyle monomère (CVM) qui par polymérisation donne le PVC (57 % de son poids en Cl<sub>2</sub>). Les unités de CVM sont implantées sur des sites produisant Cl<sub>2</sub> et de l'éthylène. La capacité mondiale de production de PVC (21,3 millions de t) correspond à 12,1 millions de t de Cl<sub>2</sub> soit environ 1/4 de la production mondiale.

**Autres utilisations :**

- Le dichlore est utilisé dans la fabrication de très nombreux produits chimiques et dans le commerce, on trouve plus de 15 000 produits chlorés.
- Près de 85 % des produits pharmaceutiques fabriqués dans le monde utilisent du dichlore ou contiennent l'élément chlore ou des ions chlorures.
- 96 % des produits phytosanitaires contiennent l'élément chlore ou des ions chlorures.

Pâte à papier : Cl<sub>2</sub> est utilisé comme agent de blanchiment des pâtes chimiques. Il forme des chlorolignites solubles dans la soude. Il est de plus en plus concurrencé par le chlorate de sodium, le peroxyde d'hydrogène et l'oxygène.

En 1992, aux États-Unis, consommation de 34 kg de Cl<sub>2</sub>/t de pâte blanchie (66 kg/t en 1977).

En 1991, consommation dans ce secteur de 1 828 000 t de Cl<sub>2</sub> aux États-Unis et Canada.

Désinfection de l'eau potable : la désinfection finale est, en général, effectuée à l'aide de Cl<sub>2</sub>, à raison de 0,1 mg/l d'eau. Le traitement par le dichlore, au cours de traitement de l'eau, est, en général, effectué après élimination des composés organiques susceptibles de former des composés organochlorés.

Aux États-Unis, ce secteur utilise 1 % de la consommation totale de dichlore, soit 620 000 t de Cl<sub>2</sub>/an.