

12

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

21 Numéro de dépôt: 83401664.4

51 Int. Cl.³: **C 25 C 3/02**

22 Date de dépôt: 16.08.83

30 Priorité: 31.08.82 FR 8214865

71 Demandeur: **RHONE-POULENC SPECIALITES CHIMIQUES, "Les Miroirs" 18, Avenue d'Alsace, F-92400 Courbevoie (FR)**

43 Date de publication de la demande: 02.05.84
Bulletin 84/18

72 Inventeur: **Grosbois, Monsieur Jean, 357 Parc de Cassan, F-95290 l'Isle Adam (FR)**
Inventeur: **Dumousseau, Monsieur Jean-Yves, 60, rue des Dames, F-75017 Paris (FR)**

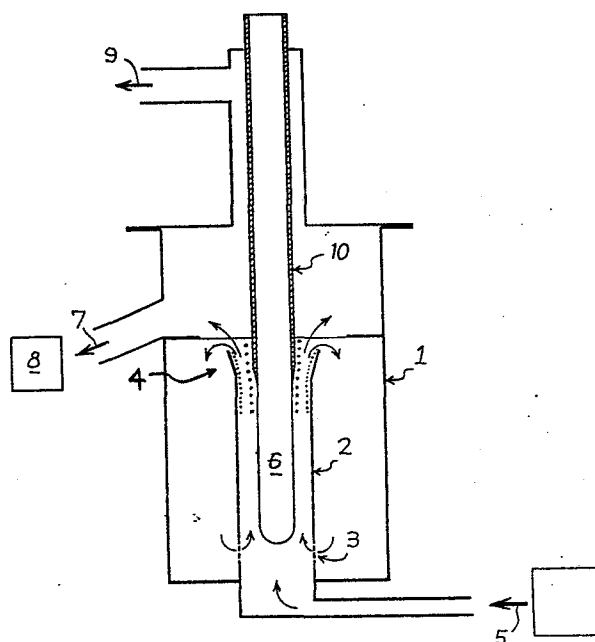
84 Etats contractants désignés: **BE DE FR GB IT NL**

74 Mandataire: **Savina, Jacques et al, RHONE-POULENC RECHERCHES Service Brevets Chimie et Polymères 25, Quai Paul Doumer, F-92408 Courbevoie Cedex (FR)**

54 **Procédé pour la préparation continue de lithium par électrolyse du chlorure de lithium dans un mélange de sels fondus et appareillage pour la mise en oeuvre dudit procédé.**

57 Procédé et dispositif pour la préparation de lithium par électrolyse du chlorure de lithium dans un mélange de sels fondus à base de chlorure de lithium et de chlorure de potassium dans lesquels on utilise:

- une cellule (1) comportant une anode gainée (10) entourée d'une cathode (2) immergée dans le bain,
- une alimentation (5) de la cellule,
- un dispositif de sortie (7) du mélange obtenu et un dispositif d'évacuation (9) de la phase gazeuse.



PROCEDE POUR LA PREPARATION CONTINUE DE LITHIUM
PAR ELECTROLYSE DU CHLORURE DE LITHIUM DANS UN MELANGE DE SELS
FONDUS ET APPAREILLAGE POUR LA MISE EN OEUVRE DUDIT PROCEDE

5 La présente invention concerne un procédé pour la préparation de lithium par électrolyse du chlorure de lithium dans un mélange de sels fondus ; elle concerne également un appareillage utilisé pour la mise en oeuvre dudit procédé.

On a déjà décrit, par exemple dans le cadre des procédés de
10 préparation de silane des Brevets US 3.078.218 et 3.163.590, la préparation de lithium par électrolyse du chlorure de lithium contenu dans un mélange de sels fondus à base de chlorure de lithium et d'au moins un chlorure alcalin et/ou alcalino-terreux ; les dits procédés sont caractérisés par la mise en oeuvre d'au
15 moins une des caractéristiques suivantes :

- on opère en semi-continu, c'est-à-dire que l'on charge la cellule d'électrolyse avec un mélange électrolysable et l'on réalise, sur ce mélange, l'électrolyse de la quantité de chlorure de lithium souhaitable, puis on admet dans le mélange
20 restant une nouvelle charge de chlorure de lithium,
- on utilise des dispositifs complexes et délicats pour d'une part séparer, dans l'électrolyseur lui-même, le lithium obtenu d'avec le mélange des sels fondus et d'autre part éviter les réactions de recombinaison du chlore gazeux produit avec le
25 lithium, c'est ainsi par exemple que l'on contrôle très soigneusement l'atmosphère de la cellule au-dessus de la couche de lithium et que l'on utilise un diaphragme dans le bain entre l'anode et la cathode.

La présente invention vise un procédé simplifié pour la
30 réalisation de cette électrolyse ; ce procédé présente les caractéristiques suivantes :

- il est mis en oeuvre en continu,
- on ne sépare pas, dans l'électrolyseur, le lithium produit du mélange des sels fondus de sorte que l'on sort dudit électro-
35 lyseur un mélange constitué du lithium métallique et du mélange des sels fondus, ce qui simplifie considérablement la conduite de l'électrolyse.

- on effectue l'électrolyse sans utilisation d'un diaphragme entre l'anode et la cathode, mais en réalisant dans l'espace compris entre l'anode et la cathode, une circulation naturelle rapide du milieu d'électrolyse.
- 5 - enfin on protège l'anode contre une attaque éventuelle du lithium surnageant à la surface du milieu d'électrolyse et contre une éventuelle réoxydation directe du lithium sur l'anode en gainant ladite anode jusqu'au dessous de ladite surface avec un matériau réfractaire isolant.
- 10 - par ailleurs le chlore produit par l'électrolyse est soutiré en continu sans dilution par un gaz inerte ce qui permet son utilisation industrielle immédiate.

Il va de soi que si, à partir du mélange sortant de l'électrolyseur, on désire récupérer le lithium pur, il conviendra de mettre
15 en oeuvre des techniques connues de séparation de ce métal d'avec le mélange des sels fondus.

Le milieu d'électrolyse est constitué d'un mélange de sels fondus à base de chlorure de lithium et d'au moins un autre chlorure alcalin et/ou alcalino-terreux qui, avec le chlorure de
20 lithium, forment un mélange eutectique fondant à une température comprise entre 320 et 360°C environ. Comme mélange binaire utilisable, on peut citer le chlorure de lithium et le chlorure de potassium ; comme mélanges ternaires utilisables, on peut citer les mélanges contenant, en plus du chlorure de lithium et du chlorure
25 de potassium, un chlorure choisi parmi les chlorures de sodium, de rubidium, de strontium, de magnésium, de calcium et de baryum.

Dans tous les cas, on opérera dans un milieu liquide ; l'électrolyse devant être réalisée à une température comprise entre 400 et 500°C environ et de préférence aux environs de 450°C, il con-
30 vient que le mélange de sels fondus alimentant l'électrolyseur ait une composition assez voisine de la composition eutectique du mélange utilisé avec un excès en chlorure de lithium qui sera soumis à l'électrolyse. C'est ainsi (par exemple) que si l'on utilise comme milieu d'électrolyse un mélange de chlorure de
35 lithium et de chlorure de potassium, on considère qu'à 450°C environ, la quantité de chlorure de lithium dudit mélange pourra varier d'environ 69 % en mole dans le mélange de sels fondus

entrant dans l'électrolyseur à environ 56 % en mole dans le mélange sortant de l'électrolyseur. Dans ce cas, le chlorure de lithium peut être dans un excès allant jusqu'à 10 % en mole par rapport à la composition eutectique du mélange de sels fondus chlorure de
5 lithium-chlorure de potassium.

La première caractéristique du procédé est qu'il est mis en oeuvre de façon continue ; c'est dire que la cellule d'électrolyse est alimentée en continu avec un fluide constitué par le mélange de sels fondus contenant, comme matériau électrolysable, du chlorure
10 de lithium et que l'on enlève également de façon continue de l'électrolyseur les produits de l'électrolyse, c'est-à-dire le chlore d'une part et le mélange de lithium métallique et de sels fondus d'autre part.

Comme autre caractéristique, on a signalé le fait que l'on ne
15 sépare pas le lithium du mélange des sels fondus. Cette caractéristique, liée à la recirculation naturelle qui sera discutée plus loin, a comme conséquence que les sels fondus jouent un rôle de protection vis-à-vis de la recombinaison possible du lithium qui surnage à la surface du mélange des sels fondus avec le chlore qui
20 forme l'atmosphère au-dessus de la surface du milieu d'électrolyse. Il n'est donc pas nécessaire de prendre des précautions particulières pour isoler le milieu d'électrolyse de ladite atmosphère de chlore.

On effectue de plus l'électrolyse sans utilisation d'un
25 diaphragme grâce à l'organisation d'une circulation naturelle rapide du milieu d'électrolyse. Ladite circulation sera dite naturelle parce qu'elle est obtenue simplement par l'effet d'entraînement sur le milieu d'électrolyse des bulles de chlore qui se dégagent à l'anode ; il n'est donc pas nécessaire, mais non impos-
30 sible d'utiliser un moyen de circulation indépendant de ce moyen naturel. Comme le milieu d'électrolyse est entraîné verticalement par le mouvement ascendant des bulles de chlore dans l'espace situé entre l'anode et la cathode, il convient d'organiser une recirculation dudit milieu dans la cellule en faisant en sorte que
35 ledit milieu redescende dans l'espace situé au-delà de la cathode pour pénétrer à nouveau, par des ouvertures convenablement aménagées, dans l'espace situé entre l'anode et la cathode. La

vitesse de circulation dudit milieu est élevée puisque si on représente par V_0 la vitesse de passage du milieu d'électrolyse dans l'espace entre anode et cathode en absence de recirculation naturelle, la vitesse V réellement atteinte du fait de cette

- 5 recirculation sera d'environ 100 fois V_0 (elle était en moyenne dans les divers essais effectués de 0,5 à 5 cm/sec).

Pour permettre cette circulation naturelle du milieu d'électrolyse, la partie supérieure de la cathode est immergée et présente de préférence une forme évasée.

- 10 Le mouvement ascensionnel du milieu d'électrolyse lié à la forme de préférence évasée de la cathode permet de repousser le lithium vers les parois de la cellule et de faciliter ainsi son élimination naturelle par surverse en minimisant la recombinaison avec le chlore.

- 15 Enfin, l'anode doit être protégée contre une attaque éventuelle du lithium surnageant par une gaine en matériau réfractaire isolant qui plonge dans le bain d'électrolyse. Par matériau réfractaire, on entend un matériau qui reste inerte, à la température d'électrolyse, vis-à-vis des produits avec lesquels ledit

- 20 matériau réfractaire est en contact, c'est-à-dire essentiellement le mélange de sels fondus, le chlore et le lithium. Ce matériau doit être isolant électriquement. On utilisera donc le gainage de l'anode par un matériau tel que l'alumine, le quartz, la silice, la thorine, la zircone ou l'oxyde de béryllium.

- 25 Selon une variante du procédé de l'invention, il est possible de préparer par celui-ci et de façon similaire des alliages lithium-calcium contenant au moins 50 % en mole de lithium ; dans ce cas on assure l'électrolyse d'un mélange chlorure de lithium-chlorure de calcium dans un mélange de sels fondus et dans
30 des conditions similaires à celles qui ont été exposées ci-dessus.

Le procédé selon l'invention conduit à la réalisation d'une cellule d'électrolyse présentant les caractéristiques techniques décrites ci-après :

- la cellule comporte une anode gainée entourée d'une cathode ;
35 la partie supérieure de la cathode immergée dans le bain présente de préférence une forme évasée et des ouvertures sont ménagées à la base de ladite cathode ;

- l'alimentation de la cellule est réalisée préférentiellement par une amenée du mélange de sels fondus dans le bas de la cellule,
 - enfin la cellule est pourvue de dispositifs de sortie,
- 5 évacuant d'une part le mélange de sels fondus et le lithium métallique et d'autre part le chlore gazeux. Ces dispositifs sont constitués par un trop-plein et une évacuation de la phase gazeuse qui surmonte le milieu d'électrolyse.

On donne ci-après de façon non limitative un exemple de
10 réalisation de l'invention pour une cellule contenant un seul couple anode-cathode ; la cellule d'électrolyse est schématisée, en coupe, sur la figure 1 :

- Le corps de la cellule 1 est en acier inoxydable.
- La cathode 2, en acier inoxydable également, a une forme
15 cylindrique ; cette cathode est soudée au fond de la cellule et comporte, à sa partie inférieure des ouvertures 3 qui permettent la circulation du milieu d'électrolyse dans l'électrolyseur ; la partie supérieure 4 de la cathode est disposée de façon à rester sous la surface du milieu
20 d'électrolyse (lorsque la cellule est en fonctionnement) et a une forme évasée ;
- L'anode 6 est en graphite, de forme cylindrique et disposée à l'intérieur de la cathode ; cette anode est gainée dans sa
25 partie au-dessus du milieu d'électrolyse et jusqu'à une certaine distance au-dessous de la surface dudit milieu (lorsque la cellule est en fonctionnement) par une gaine d'alumine 10.
- L'alimentation en mélange de sels fondus est effectuée par un conduit d'amenée 5 qui débouche à la base de la cellule
30 immédiatement au-dessous de l'espace situé entre l'anode et la cathode.
- La sortie des gaz (chlore) est réalisée à la partie supérieure de la cellule en 9 ; la sortie du mélange provenant de l'électrolyse est réalisée par le conduit 7 dont le niveau 8 détermine le niveau du milieu d'électrolyse dans la cellule.
35

- pour donner un ordre de grandeur des dimensions d'une cellule de ce type on peut indiquer que la distance entre l'anode et la cathode est de l'ordre de 1 à 5 cm environ et que la hauteur du milieu d'électrolyse (sensiblement la hauteur
5 immergée de l'anode) est de l'ordre de 2 à 10 cm

La description qui précède permet de constater que le chlore qui se dégage dans l'électrolyse est extrait de l'électrolyseur sans être dilué avec, par exemple, un gaz inerte. Cette caractéristique est importante dans la mesure où ce chlore peut
10 être utilisé tel quel industriellement.

La cellule décrite est utilisable pour réaliser l'électrolyse du chlorure de lithium dans un milieu de sels fondus ou selon la variante du procédé de l'invention pour effectuer simultanément l'électrolyse du chlorure de lithium et du chlorure de calcium
15 (donnant naissance à un alliage Li-Ca) si ce dernier produit est présent dans le mélange.

Selon l'invention, on effectue l'électrolyse du chlorure de lithium dans un mélange à base de chlorure de lithium-chlorure de potassium ayant une composition voisine de l'eutectique ; pour une
20 intensité de 45 A avec une surface active cathodique de 80 cm² et une surface anodique de 40 cm², la distance interpolaire étant de 1,6 cm, on obtient des rendements faradiques de 85 - 90 % avec une tension de 6,0 volts.

On voit donc que ce dispositif, relativement simple, permet
25 d'obtenir du lithium à un coût énergétique très satisfaisant (27 kWh/kg Li).

Dans la variante on effectue l'électrolyse d'un mélange à base de chlorure de lithium-chlorure de potassium, chlorure de calcium, ce mélange ayant une composition voisine de l'eutectique ; pour
30 une intensité de 40 A, avec une surface cathodique active de 1,5 dm² et une surface anodique de 0,47 dm² (la distance entre les électrodes étant 2cm), le rendement faradique est supérieur à 85 %, la tension aux bornes de la cellule est de 6,6 V et l'alliage Li-Ca obtenu contient 76 % de Li et 24 % de Ca en mole.

35 L'extrapolation du dispositif d'électrolyse décrit ci-dessus au stade industriel peut être réalisé par exemple comme représenté sur les figures 2 et 2 bis par la mise en oeuvre de plusieurs couples anode-cathode.

Sur cette figure on note :

- en 11 la paroi de l'électrolyseur,
- en 12 les cathodes qui sont disposées à l'intérieur de l'électrolyseur ; ces cathodes sont percées 13 à leur base,
- 5 - en 14 les anodes qui sont gainées sur une certaine hauteur avec de l'alumine,
- en 15 l'alimentation en mélange de l'électrolyseur,
- en 16 l'évacuation du mélange ayant subi l'électrolyse.

Une telle cellule a un diamètre total d'environ 120 cm, les
10 anodes (4) en graphite ont un diamètre de l'ordre de 14 cm, les cathodes disposées autour des anodes sont en acier et ont un diamètre intérieur d'environ 20 cm. La partie haute de l'anode est gainée d'alumine.

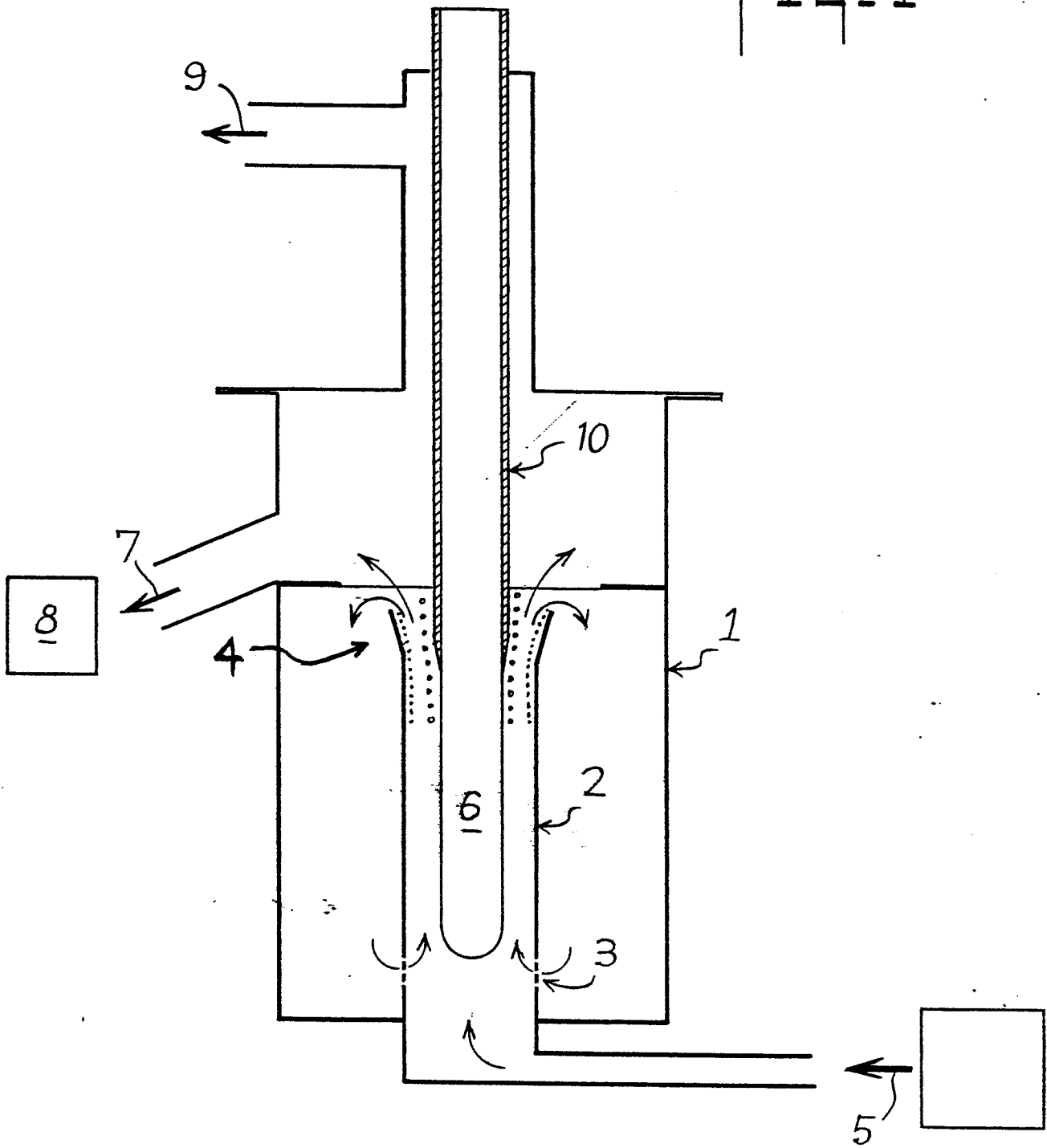
La cellule est alimentée à l'aide d'un mélange de chlorure de
15 lithium-chlorure de potassium contenant un excès d'environ 10 % en moles de chlorure de lithium, par rapport à l'eutectique, la température de l'électrolyse est de 450°C, on travaille à 12 kA (soit 4 x 3 kA) (densité de courant anodique 85,2 A/dm² et cathodique 58,7 A/dm²) et sous 7 V. On obtient avec un débit
20 convenable la production de 2,8 kg/h de lithium dispersé dans le mélange des sels fondus ce qui correspond à un rendement faradique de 90 %.

REVENDEICATIONS

- 1) Procédé pour la préparation continue de lithium par électrolyse du chlorure de lithium dans un mélange de sels fondus caractérisé en ce que :
- 5 - on effectue l'électrolyse en continu avec une circulation naturelle du milieu d'électrolyse entre les électrodes sans utilisation d'un diaphragme entre l'anode et la cathode,
 - on récupère en continu d'une part le lithium dans le mélange de sels fondus sans en opérer la séparation et d'autre part le
10 chlore sous forme gazeuse.
- 2) Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on effectue l'électrolyse d'un mélange de sels fondus constitué d'un mélange de chlorure de lithium et de chlorure de potassium et contenant un excès de chlorure de lithium pouvant aller jusqu'à 10%
15 en mole, par rapport à la composition eutectique et en ce que l'électrolyse est effectuée à une température comprise entre 400 et 500°C et de préférence de 450°C.
- 3) Cellule d'électrolyse utilisable pour la mise en oeuvre d'un procédé selon les revendications 1 et 2, caractérisé en ce que :
- 20 - la cellule comporte une anode entourée d'une cathode ; des ouvertures sont ménagées à la base de ladite cathode ; la partie supérieure de la cathode immergée dans le bain est de préférence de forme évasée,
 - l'alimentation de la cellule est réalisée par amenée du
25 chlorure de lithium dans le mélange de sels fondus à la base de la cellule,
 - la cellule est pourvue de dispositifs de sortie du mélange obtenu, dispositifs constitués par un trop-plein et une évacuation de la phase gazeuse qui surmonte le milieu
30 d'électrolyse.
 - l'anode est gainée avec un matériau réfractaire isolant dans la partie où cette anode est en contact avec l'atmosphère surmontant le milieu d'électrolyse et plonge dans ledit milieu.
- 35 4) Cellule d'électrolyse selon la revendication 3 caractérisée en ce qu'elle comporte plusieurs couples anode-cathode.

1/2

Fig-1



2/2

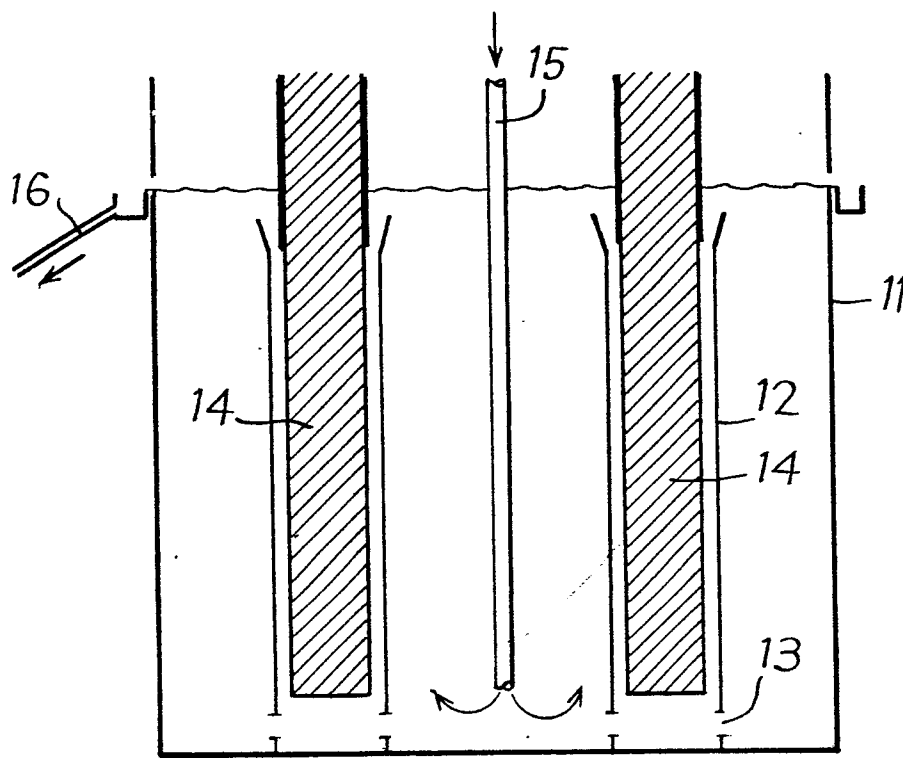


Fig-2

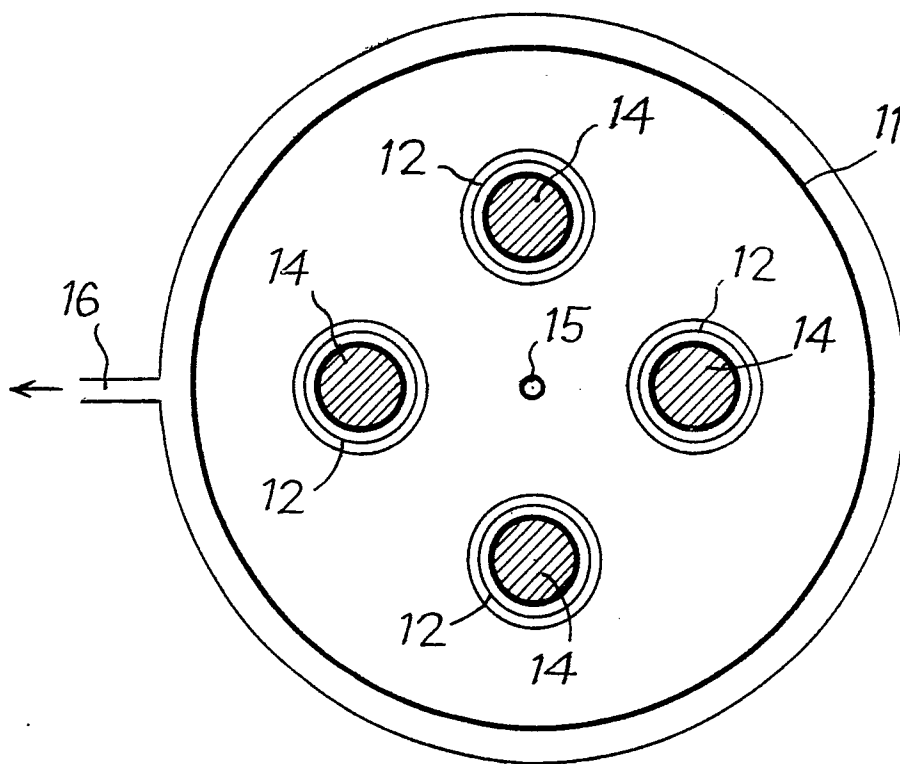


Fig-2 bis



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

0107521

Numéro de la demande

EP 83 40 1664

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl. ³)
X	US-A-2 075 150 (J.F. WAIT) * Page 3, colonne de droite, lignes 37-50; page 5, colonne de gauche, lignes 44-48 *	1	C 25 C 3/02
A	--- US-A-3 344 049 (E. THIELER)		
A	--- US-A-3 962 064 (A. BRUT)		
A	--- ELECTROCHEMICAL TECHNOLOGY, vol. 1, no. 3-4, mars-avril 1963, pages 122-127 G.T. MOTOCK: "Electrolysis of lithium chloride in the 1000-amperes cell"		
A	--- CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 91, 1979, page 446, no. 114503a, Columbus, Ohio, US & JP - A - 79 43 811 (ASAHI GLASS CO., LTD.) 06-04-1979 -----		
Le présent rapport de recherche a été établi pour toutes les revendications			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl. ³)
			C 25 C 3 C 25 C 7
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 04-01-1984	Examineur GROSEILLER PH.A.
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	