

⑫

BREVET D'INVENTION

B1

⑤④ Procédé de production de sulfure de lithium dans un réacteur à lit circulant.

②② Date de dépôt : 20.12.22.

③③ Priorité :

⑥⑥ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

☐ Demande(s) d'extension :

⑦① Demandeur(s) : *EURECAT S.A Société anonyme* —
FR.

④③ Date de mise à la disposition du public
de la demande : 21.06.24 Bulletin 24/25.

④⑤ Date de la mise à disposition du public du
brevet d'invention : 18.04.25 Bulletin 25/16.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche :

Se reporter à la fin du présent fascicule

⑦② Inventeur(s) : ITALIANO Giuseppe, GALLIOU
Pauline et KERLEAU Philippe.

⑦③ Titulaire(s) : *EURECAT S.A Société anonyme.*

⑦④ Mandataire(s) : Casalunga.



Description

Titre de l'invention : Procédé de production de sulfure de lithium dans un réacteur à lit circulant

[0001] La présente invention a pour objet la préparation de sulfure de lithium à partir d'hydroxyde de lithium et de sulfure d'hydrogène par un procédé en mode continu mettant en œuvre un lit mobile (ou lit circulant).

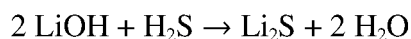
ETAT DE L'ART ANTERIEUR

[0002] Le sulfure de lithium (Li_2S) est une matière première essentielle pour la fabrication des électrolytes solides employées dans les batteries de nouvelle génération. Les électrolytes solides sont moins inflammables que les électrolytes liquides et potentiellement plus efficaces et plus légers.

[0003] Il existe plusieurs méthodes connues de synthèse du sulfure de lithium, qui se heurtent toutes au caractère extrêmement hydrophile de ce composé. En effet, à température ambiante le sulfure de lithium est très réactif à l'humidité et réagit spontanément au contact de l'eau pour former de l'hydroxyde de lithium (LiOH) en libérant du sulfure d'hydrogène (H_2S). Ainsi, les conditions réactionnelles doivent être parfaitement maîtrisées pour éviter toute dégradation du sulfure de lithium au fur et à mesure de sa formation. Une fois le sulfure de lithium formé, un contrôle strict de sa teneur en eau résiduelle est indispensable, notamment via un stockage en atmosphère sèche et inerte.

[0004] Il est en outre souhaitable de pouvoir produire du sulfure de lithium ayant un degré de pureté le plus élevé possible et se présentant sous forme de particules solides ayant une granulométrie moyenne inférieure à 1 mm. Ces propriétés conduisent à une bonne stabilité et une bonne capacité électrique de l'électrolyte.

[0005] Une méthode connue pour la synthèse du sulfure de lithium consiste à faire réagir de l'hydroxyde de lithium avec du sulfure d'hydrogène, selon la réaction suivante :



[0006] Cette voie est très employée car la matière première de départ LiOH est disponible et peu coûteuse et parce que la réaction, endothermique, peut être effectuée à une température modérée généralement comprise entre 130 et 450°C.

[0007] Cependant, les procédés industriels mettant en œuvre cette voie de synthèse se heurtent à plusieurs inconvénients, à commencer par la quantité importante d'eau produite par la réaction, qui doit être totalement éliminée pour éviter la reconversion du Li_2S en LiOH .

[0008] De plus, la matière première de départ LiOH se présente généralement sous forme hydratée $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, et une étape de séchage poussée de celle-ci est nécessaire avant

de pouvoir démarrer la sulfuration proprement dite.

[0009] En effet, le taux de sulfuration de la forme hydratée $\text{LiOH.H}_2\text{O}$ est trop faible.

[0010] De plus, la présence de cette forme hydratée dans le réacteur de sulfuration conduit à la formation de blocs de sulfure de lithium, c'est-à-dire de particules de sulfure de lithium de taille plus importante constitués d'agrégats de Li_2S entourant un noyau interne de $\text{LiOH.H}_2\text{O}$ non sulfuré. Ainsi, la qualité du sulfure de lithium obtenu est fortement diminuée : non seulement sa pureté est moindre, mais en outre sa granulométrie moyenne augmente.

[0011] Différents procédés ont été décrits dans l'art antérieur, dont notamment des procédés en mode discontinu (ou procédés dits en mode « batch »), mettant en œuvre des réacteurs dans lesquels les particules solides peuvent être notamment agitées ou placées en lit fluidisé. De tels procédés discontinus sont décrits par exemple dans les demandes de brevets EP 0 802 159, JP2020033259A, JP2015137183 et WO2018/141919.

[0012] Ces procédés nécessitent souvent une quantité très importante d'agent sulfurant (H_2S). Ils se heurtent en outre aux problèmes du maintien de la température du réacteur (la réaction étant endothermique) et de l'élimination de l'eau formée au fur et à mesure de la réaction. Enfin, les procédés fonctionnant en mode discontinu sont moins productifs à l'échelle industrielle car ils nécessitent des interruptions régulières de la production et une logistique importante de chargement et de déchargement des réacteurs.

[0013] Ces procédés sont donc peu économiques et conduisent souvent à du sulfure de lithium de qualité et de pureté moindres, qui contient du LiOH résiduel et des particules de granulométrie plus élevée en raison de la présence d'agrégats de Li_2S et de $\text{LiOH.H}_2\text{O}$.

[0014] Peu de procédés en mode continu existent, en raison des contraintes importantes associées à la réaction de sulfuration de LiOH .

[0015] La présente invention vise à proposer un procédé qui permette de préparer du sulfure de lithium à l'échelle industrielle en mode continu.

[0016] L'invention a également pour objectif de permettre la préparation de sulfure de lithium de haut degré de pureté chimique, se présentant sous forme de particules de faible granulométrie.

Résumé de l'invention

[0017] La Demanderesse a maintenant mis au point un procédé innovant qui permet de produire du sulfure de lithium d'excellente qualité à partir d'hydroxyde de lithium et de sulfure d'hydrogène par un procédé en mode continu mettant en œuvre un lit mobile (ou lit circulant).

[0018] Le procédé selon l'invention se caractérise en ce que l'étape clef de sulfuration de

l'hydroxyde de lithium est réalisée dans une zone réactionnelle dans laquelle l'hydroxyde de lithium circule à contre-courant d'un flux de gaz sulfurant anhydre contenant du sulfure d'hydrogène et un gaz inerte.

- [0019] Ainsi, la présente invention a pour objet un procédé de préparation de sulfure de lithium (Li_2S) à partir d'hydroxyde de lithium (LiOH) et de sulfure d'hydrogène (H_2S), caractérisé en ce que la sulfuration de l'hydroxyde de lithium est effectuée dans une zone réactionnelle comprenant au moins un réacteur à lit mobile dans lequel l'hydroxyde de lithium circule à contre-courant d'un mélange gazeux anhydre contenant du sulfure d'hydrogène et au moins un gaz inerte.
- [0020] Le procédé selon l'invention permet de préparer du sulfure de lithium avec des rendements élevés, et notamment avec un rendement massique supérieur à 80%.
- [0021] De plus, il permet d'effectuer la sulfuration de l'hydroxyde de lithium dans des conditions contrôlées de température. En particulier, le maintien dans le réacteur d'une température dans la plage opératoire souhaitée de 150 à 450°C est facilité, le caractère endothermique de la réaction étant compensé par la circulation du lit de particules d'hydroxyde de lithium.
- [0022] De plus, contrairement aux procédés de l'art antérieur, le sulfure de lithium formé au fur et à mesure de sa progression dans le réacteur ne reste pas au contact de l'eau, qui est éliminée avec le flux gazeux circulant en sens inverse.
- [0023] Ainsi, le procédé selon l'invention permet d'obtenir du sulfure de lithium de haute pureté, supérieure à 99,0% en masse.
- [0024] De plus, le sulfure de lithium en sortie du réacteur ne rencontre plus que le flux entrant de gaz sulfurant anhydre à base de sulfure d'hydrogène et de gaz inerte, ce qui garantit l'obtention d'un produit dont la teneur en hydroxyde de lithium résiduel est particulièrement faible, inférieure à 1% en masse.
- [0025] Selon un mode de réalisation préféré, la zone réactionnelle comprend au moins un réacteur tubulaire dont la configuration est celle d'une spirale vibrante ascendante. Dans un tel réacteur, les particules de LiOH progressent de manière ascendante le long d'une spire hélicoïdale vibrante, à contre-courant du flux descendant de gaz sulfurant anhydre.
- [0026] Ce mode de réalisation présente l'avantage additionnel de permettre d'éviter la formation de blocs de sulfure de lithium sous forme d'agrégats de Li_2S entourant un noyau interne de $\text{LiOH.H}_2\text{O}$. En effet, les particules de LiOH se déplacent par bonds ascendants assurés par les vibrations de la spire hélicoïdale, ce qui assure un brassage élevé de celles-ci au sein du flux de gaz sulfurant et conduit à un meilleur contact des particules de LiOH avec le gaz sulfurant, tout en évitant la formation d'amas par chocs des particules sur les parois du réacteur.
- [0027] Par rapport aux procédés décrits dans l'art antérieur, ce mode de réalisation permet

également de réduire le débit de gaz sulfurant et la quantité de sulfure d'hydrogène employé, grâce au meilleur contact du gaz sulfurant et de l'hydroxyde de lithium. Il permet d'accélérer la réaction de sulfuration de ce dernier et d'éliminer l'eau de manière efficace au fur et à mesure de sa formation.

[0028] D'autres objets, caractéristiques, aspects et avantages de l'invention apparaîtront encore plus clairement à la lecture de la description et de la figure non limitative annexée :

[Fig.1] illustre un exemple d'une unité de production de sulfure de lithium conforme au procédé de l'invention.

[0029] Dans ce qui va suivre, et à moins d'une autre indication, les bornes d'un domaine de valeurs sont comprises dans ce domaine, notamment dans les expressions « compris entre » et « allant de ... à ... ».

Par ailleurs, les expressions « au moins un » et « au moins » utilisées dans la présente description sont respectivement équivalentes aux expressions « un ou plusieurs » et « supérieur ou égal ».

DESCRIPTION DETAILLEE

[0030] Le gaz sulfurant

La présente invention met en œuvre un mélange gazeux anhydre contenant du sulfure d'hydrogène et au moins un gaz inerte.

[0031] Ce mélange gazeux est anhydre, c'est-à-dire que sa teneur en eau est inférieure ou égale à 1% en volume.

[0032] Le mélange gazeux contient du sulfure d'hydrogène (H_2S), qui est l'agent sulfurant réagissant avec l'hydroxyde de lithium pour former du sulfure de lithium en libérant de l'eau.

[0033] La teneur en sulfure d'hydrogène du mélange gazeux est avantageusement comprise dans la gamme allant de 30 à 90% en volume, de préférence de 40 à 80 % plus préférentiellement de 50 à 70%, et mieux encore de 55 à 65% en volume, par rapport au volume total dudit mélange.

[0034] Le mélange gazeux comprend également au moins un gaz inerte, c'est-à-dire un gaz non réactif. Les gaz inertes sont bien connus de l'homme du métier.

[0035] Le ou les gaz inertes peuvent en particulier être choisis parmi l'azote (N_2) et les gaz nobles tels que l'argon, l'hélium, le krypton, le néon et le xénon, et leurs mélanges

[0036] De préférence, le ou les gaz inertes sont choisis parmi l'argon, l'azote et leurs mélanges, et plus préférentiellement le gaz inerte est l'azote.

[0037] La teneur en gaz inerte est avantageusement comprise dans la gamme allant de 10 à 70% en volume, par rapport au volume total du mélange gazeux.

[0038] De préférence, le mélange gazeux comprend en outre de l'hydrogène (H_2). Dans ce

cas, la teneur en hydrogène du mélange gazeux est avantageusement comprise dans la gamme allant de 5 à 30% en volume, de préférence de 10 à 20%, par rapport au volume total du mélange.

[0039] La zone réactionnelle

Dans la présente invention, la sulfuration de l'hydroxyde de lithium est effectuée dans une zone réactionnelle comprenant au moins un réacteur à lit mobile dans lequel l'hydroxyde de lithium circule à contre-courant du gaz sulfurant.

[0040] Par réacteur à lit mobile, on désigne de manière connue en soi tout réacteur dans lequel des particules solides circulent de l'entrée vers la sortie du réacteur. De tels réacteurs sont bien connus de l'homme du métier.

[0041] Ainsi, une particularité du procédé de l'invention est que la conversion de l'hydroxyde de lithium en sulfure de lithium est effectuée dans un réacteur à l'entrée duquel les particules d'hydroxyde de lithium sont introduites et sont mises en circulation vers la sortie. A l'inverse, le gaz sulfurant est introduit à la sortie du réacteur et circule vers l'entrée de celui-ci.

[0042] Dans la présente description, les termes d'entrée et de sortie du réacteur sont définis par rapport au sens de circulation des particules solides d'hydroxyde de lithium.

[0043] Ainsi à l'intérieur du réacteur, deux flux circulent à contre-courant l'un de l'autre, l'un solide et l'autre gazeux:

- Le flux solide est constitué des particules d'hydroxyde de lithium. Au fur et à mesure de sa progression dans le réacteur, le flux solide s'appauvrit en hydroxyde de lithium et s'enrichit en sulfure de lithium ;

- Le flux gazeux est constitué du gaz sulfurant, c'est-à-dire du mélange gazeux anhydre contenant du sulfure d'hydrogène et au moins un gaz inerte. Au fur et à mesure de sa progression dans le réacteur, le flux gazeux s'appauvrit en sulfure d'hydrogène et s'enrichit en vapeur d'eau.

[0044] Selon un mode de réalisation préféré, ledit mélange gazeux anhydre est introduit dans la zone réactionnelle en au moins deux points de celle-ci : à la sortie de zone réactionnelle et en au moins un point situé entre la sortie et l'entrée de la zone réactionnelle.

[0045] De manière plus préférée, ledit mélange gazeux anhydre est introduit à la sortie de la zone réactionnelle et en au moins deux points successifs différents positionnés entre la sortie et l'entrée de la zone réactionnelle.

[0046] L'introduction du mélange gazeux anhydre en plusieurs points successifs le long de la zone réactionnelle procure notamment les avantages suivants:

- Elle permet de travailler localement en excès stœchiométrique de H_2S pour garantir une vitesse de conversion maximale de $LiOH$ en Li_2S ;
- Elle permet d'abaisser localement la pression partielle en H_2O et donc de limiter

son effet inhibiteur sur la conversion de LiOH en Li₂S .

- [0047] Dans ce mode de réalisation, la composition dudit mélange gazeux anhydre peut être différente entre les différents points d'introduction. Notamment, la teneur en H₂S peut être différente, par exemple d'autant plus élevée que le point d'injection du mélange est proche de la sortie de la zone réactionnelle.
- [0048] La température à l'intérieur du ou des réacteurs est avantageusement maintenue dans la gamme allant de 150 à 450°C, de préférence de 300 à 450°C et mieux encore de 350 à 400°C.
- [0049] La température à l'intérieur du ou des réacteurs peut être déterminée de manière connue en soi, à l'aide de thermocouples.
- [0050] En raison du caractère endothermique de la réaction, il est important de pouvoir contrôler la température pour assurer une température la plus constante possible dans le réacteur, et dans tous les cas, pour ne pas avoir de zones réactionnelles à température inférieure ou égale à 100°C. Ceci est facilité par la mise en œuvre du procédé à contre-courant et par la présence potentielle de réacteurs multiples dans la zone réactionnelle, comme décrit ci-après.
- [0051] Selon la présente invention, la température à l'entrée de la zone réactionnelle est supérieure ou égale à 350°C et inférieure ou égale à 450°C.
- [0052] A la sortie de la zone réactionnelle, la température est généralement inférieure ou égale à 450°C, voire inférieure ou égale à 350°C.
- [0053] La pression à l'intérieur du ou des réacteurs est maintenue à une valeur inférieure à 3 bars (3.10⁵ Pa), de préférence inférieure à 2 bars (2.10⁵ Pa), et plus préférentiellement encore inférieure à 1,3 bars (1,3.10⁵ Pa).
- [0054] La Demanderesse a constaté de manière surprenante que le procédé de l'invention permettait d'obtenir des rendements de conversion du LiOH en Li₂S en utilisant des quantités moindres de H₂S et avec des vitesses de circulation moins élevées que dans l'art antérieur. Dans le procédé de l'invention, la vitesse spatiale horaire du sulfure d'hydrogène est avantageusement comprise dans la gamme allant de 30 à 450 h⁻¹.
- [0055] Selon un mode de réalisation préféré, au moins un réacteur à lit mobile de la zone réactionnelle est un réacteur tubulaire sous forme d'une spirale vibrante ascendante. Dans un tel réacteur, les particules progressent de manière ascendante le long d'une spirale. Leur progression est assurée par les vibrations du réacteur tubulaire.
- [0056] Un tel réacteur est constitué d'une spirale vibrante de forme sensiblement tubulaire s'enroulant hélicoïdalement autour d'un axe vertical, et comportant au moins deux pas.
- [0057] La section transversale de la spirale est préférentiellement circulaire et dans ce cas, la spirale est un tube. En général, le tube a un diamètre compris entre 100 et 300 mm. Il présente typiquement une longueur développée pouvant aller jusqu'à 400 m.
- [0058] Le tube est creux, c'est-à-dire qu'il ne comprend pas d'éléments dans sa partie in-

térieure.

- [0059] La hauteur totale de la spirale peut aller de 5 à 40 m, de préférence de 10 à 20 m.
- [0060] L'angle de montée de la spirale peut aller de 1 degré à 10 degrés, de préférence de 1 à 5 degrés, et plus préférentiellement encore de 1 à 4 degrés.
- [0061] Le réacteur présente un nombre de spires allant de préférence de 15 à 60, plus préférentiellement de 25 à 40.
- [0062] Typiquement, le nombre des spires est tel qu'il permette une vitesse de circulation des particules pouvant aller de 50 à 6 000 kg/h, de préférence de 50 à 500 kg/h, et une vitesse spatiale horaire de gaz (ou « Gas Hourly Space Velocity », GHSV) typiquement de 50 à 1500 h⁻¹, de préférence de 50 à 500 h⁻¹. Les particules solides occupent typiquement de 5 à 80% du volume des spires, de préférence du 10 à 50%.
- [0063] Ladite spirale vibrante est avantageusement constituée d'un matériau métallique. De préférence, elle est constituée d'un tube en métal en alliage métallique, plus préférentiellement en acier.
- [0064] Elle peut être obtenue par exemple par la mise en forme d'un tube métallique selon une hélice autour d'un axe sensiblement vertical. Selon un mode de réalisation avantageux, un fût central permet de rigidifier et de soutenir l'hélice formée par la spirale. La spirale peut être isolée électriquement du fût central par le système de fixation.
- [0065] Selon un mode de réalisation préféré, un transformateur alimente la spirale vibrante en au moins un pas (c'est-à-dire au moins une spire) en courant à basse tension, inférieur à 50V, ce qui permet de chauffer directement par effet Joule la masse métallique du tube à la température requise dans le réacteur.
- [0066] En particulier, on chauffe un ou plusieurs pas (une ou plusieurs spires) par effet joule à une température comprise 150 à 450°C, notamment en partie basse du réacteur, dans la zone d'entrée des particules de LiOH. L'effet Joule a pour conséquence directe la génération de chaleur dans la masse de la spire. Il permet d'obtenir une plus grande souplesse pour la maîtrise de la température au cœur de la spire par rapport à un chauffage indirect par exemple au moyen d'un fluide caloporteur.
- [0067] Les vibrations du réacteur sous forme de spirale peuvent être produites par au moins un système placé à tout niveau adéquat, par exemple à la base ou au sommet du fût ou encore positionné autour de la spirale. Parmi les systèmes de vibration appropriés, on peut citer les systèmes suivants : les moteurs à balourds, les vibrants électromagnétiques (excités par un cycle variable, avec création d'impulsions) et les excitations à balourds. De préférence, les vibrations sont produites par une table servant de support au fût central et actionnée par deux moteurs à balourds.
- [0068] La zone réactionnelle peut être constituée d'un ou de plusieurs réacteurs à lit mobile, tels que décrits-ci-avant.

[0069] De préférence, la zone réactionnelle contient au moins deux réacteurs à lit mobile, tels que décrits-ci-avant. La zone réactionnelle peut ainsi être constituée de plusieurs réacteurs à lit mobile, qui peuvent être disposés en série et/ou en parallèle. Lesdits réacteurs à lit mobiles peuvent être de configurations identiques (notamment lorsqu'ils sont disposés en parallèle) ou différentes. Ainsi, on peut employer une pluralité de réacteurs à lit mobile qui peuvent être tous, ou pour une partie d'entre eux, constitués de spirales vibrantes. Lorsque plusieurs spirales vibrantes sont mises en œuvre, elles peuvent être de différentes tailles.

[0070] Le sulfure de lithium Li_2S

A la sortie de la zone réactionnelle, le sulfure de lithium est récupéré sous forme de particules solides de petite taille telles que par exemple des billes, des particules de forme plus ou moins cylindrique ou de forme irrégulière.

[0071] La taille moyenne en nombre des particules de sulfure de lithium, correspondant au diamètre du volume sphérique équivalent, est de préférence inférieure ou égale à 4 mm, et plus préférentiellement inférieure ou égale à 1 mm.

[0072] La taille moyenne désigne ici la valeur moyenne en nombre du diamètre des particules en assimilant celles-ci à des sphères, et est défini par le diamètre médian d_{50} , mesuré par granulométrie à diffraction laser par exemple au moyen d'un dispositif connu tel qu'un analyseur de taille de particules par diffraction laser (en anglais « Laser Diffraction Particle Size Analyser »), qui permet de déterminer la distribution de la taille d'une population de particules.

[0073] Dans le cas où les particules sont effectivement sphériques, la taille moyenne est égale au diamètre moyen.

[0074] Selon un mode de réalisation avantageux, une partie du flux de particules en sortie de la zone réactionnelle est recyclée dans ladite zone, soit au niveau de son entrée soit en un point intermédiaire de celle-ci. Le recyclage en un point intermédiaire est notamment facilité lorsque la zone réactionnelle comprend plusieurs réacteurs en série, les particules recyclées étant introduites par exemple entre deux réacteurs individuels successifs.

[0075] Un tel recyclage du flux de particules en sortie de la zone réactionnelle est avantageux lorsque la conversion de LiOH en Li_2S n'est pas complète à l'issue d'un seul passage dans la zone réactionnelle.

[0076] L'hydroxyde de lithium LiOH

L'hydroxyde de lithium introduit en entrée de la zone réactionnelle se présente sous forme de particules solides de petite taille telles que par exemple des billes, des particules de forme plus ou moins cylindriques ou de forme irrégulière.

[0077] La taille moyenne en nombre des particules d'hydroxyde de lithium, correspondant au diamètre du volume sphérique équivalent, est de préférence comprise dans la

gamme allant de 10 µm à 4 mm.

- [0078] La taille moyenne désigne ici la valeur moyenne en nombre du diamètre des particules en assimilant celles-ci à des sphères, et est défini par le diamètre médian d50, mesuré par granulométrie à diffraction laser par exemple au moyen d'un dispositif connu tel qu'un analyseur de taille de particules par diffraction laser (en anglais « Laser Diffraction Particle Size Analyser »), qui permet de déterminer la distribution de la taille d'une population de particules.
- [0079] Dans le cas où les particules sont effectivement sphériques, la taille moyenne est égale au diamètre moyen.
- [0080] Selon un mode de réalisation préféré, l'hydroxyde de lithium est introduit dans la zone réactionnelle avec une teneur en eau inférieure à 10% en moles.
- [0081] L'étape préalable de séchage
Selon un mode de réalisation préféré, préalablement à son introduction dans la zone réactionnelle, l'hydroxyde de lithium subit une étape de séchage. Cette étape est typiquement effectuée dans une zone de séchage et vise à produire de l'hydroxyde de lithium sous forme anhydre selon le processus suivant :
- $$\text{LiOH.H}_2\text{O} \rightarrow \text{LiOH} + \text{H}_2\text{O}$$
- [0082] L'étape de séchage est de préférence effectuée en soumettant l'hydroxyde de lithium à un traitement thermique à une température comprise dans la gamme allant de 150 à 350°C, de préférence de 175 à 250°C, et en faisant circuler au moins un gaz inerte dans la zone de séchage de manière à éliminer l'eau.
- [0083] Le ou les gaz inertes peuvent en particulier être choisis parmi l'azote (N₂) et les gaz nobles tels que l'argon, l'hélium, le krypton, le néon et le xénon, et leurs mélanges
- [0084] De préférence, le ou les gaz inertes sont choisis parmi l'argon, l'azote et leurs mélanges, et plus préférentiellement le gaz inerte est l'azote.
- [0085] La pression à l'intérieur de la zone de séchage est avantageusement maintenue à une valeur inférieure à 3.10⁵ Pa (3 bars), de préférence inférieure à 2.10⁵ Pa (2 bars) et mieux encore inférieure ou égale à 1,3.10⁵ Pa (1,3 bars).
- [0086] L'étape de séchage est de préférence effectuée en mode continu, et plus préférentiellement dans une zone de séchage comprenant un ou plusieurs réacteurs à lit mobile dans lequel (lesquels) circulent les particules d'hydroxyde de lithium. Le flux de gaz inerte peut alors circuler, dans la zone de séchage, à co-courant ou à contre-courant du flux de particules d'hydroxyde de lithium. De préférence, le flux de gaz inerte circule dans la zone de séchage à co-courant du flux de particules d'hydroxyde de lithium
- [0087] Selon un premier mode de réalisation particulièrement préféré, au moins un réacteur à lit mobile de la zone de séchage est un réacteur tubulaire sous forme d'une spirale vibrante ascendante. Dans un tel réacteur, les particules progressent de manière ascendante le long d'une spirale, dans laquelle elles sont progressivement converties en

LiOH anhydre avec élimination de l'eau.

- [0088] Les réacteurs tubulaires sous forme de spirale vibrante ont été décrits ci-avant. Dans ce mode de réalisation, le flux de gaz inerte circule de préférence de manière ascendante dans ladite spirale vibrante (c'est-à-dire à co-courant du flux de particules solides). Cependant, une circulation du flux de gaz inerte de manière descendante dans la spirale vibrante (c'est-à-dire à contre-courant du flux de particules solides) peut également être mis en œuvre.
- [0089] Selon un second mode de réalisation, au moins un réacteur à lit mobile de la zone de séchage est un réacteur tubulaire horizontal comprenant une vis thermique, c'est-à-dire une vis sans fin, ou vis d'Archimède, dans laquelle les particules sont convoyées et séchées en flux continu, avec élimination de l'eau. Dans un tel réacteur, les particules de $\text{LiOH.H}_2\text{O}$ progressent le long des pales d'une vis, dans laquelle elles sont progressivement converties en LiOH anhydre avec élimination de l'eau.
- [0090] La vis thermique peut être chauffée électriquement ou par un fluide caloporteur et l'échange thermique peut se produire par l'auge, l'âme centrale ou les spires. Le flux de gaz inerte peut être injecté à co- ou contre-courant du flux de particules solides, de préférence à co-courant.
- [0091] L'étape de présulfuration
De préférence, une pré-sulfuration de l'hydroxyde de lithium est en outre effectuée au cours de l'étape de séchage telle que décrite ci-avant. Par pré-sulfuration, on désigne une sulfuration partielle de l'hydroxyde de lithium, de telle sorte que l'hydroxyde de lithium anhydre à l'issue de l'étape de séchage contient de 5 à 40% en masse de sulfure de lithium Li_2S .
- [0092] Cette pré-sulfuration est avantageusement effectuée en mettant les particules d'hydroxyde de lithium au cours de leur circulation dans la zone de séchage en contact avec un mélange gazeux anhydre contenant au moins un gaz inerte et de 5 à 30% en volume de sulfure d'hydrogène par rapport au volume total dudit mélange.
- [0093] Ce mélange gazeux est anhydre, c'est-à-dire que sa teneur en eau est inférieure ou égale à 1% en volume.
- [0094] La teneur en sulfure d'hydrogène du mélange gazeux utilisé pour la pré-sulfuration est plus préférentiellement comprise dans la gamme allant de 10 à 15% en volume, par rapport au volume total dudit mélange.
- [0095] Le ou les gaz inertes sont choisis parmi ceux décrits ci-avant pour l'étape de séchage, incluant l'azote (N_2), les gaz nobles et leurs mélanges. De préférence, le ou les gaz inertes sont choisis parmi l'argon, l'azote et leurs mélanges, et plus préférentiellement le gaz inerte est l'azote.
- [0096] Selon un mode de réalisation préféré, le ou les gaz inertes présents dans le mélange gazeux utilisé pour la pré-sulfuration de l'hydroxyde de lithium est (sont) celui (ceux)

utilisés pour le séchage. Ainsi par exemple, la pré-sulfuration peut être effectuée en ajoutant directement au flux de gaz circulant dans la zone de séchage du sulfure d'hydrogène, ou un mélange comprenant du sulfure d'hydrogène, du gaz inerte et en option de l'hydrogène comme décrit ci-dessous.

- [0097] De préférence, le mélange gazeux utilisé pour la pré-sulfuration comprend en outre de l'hydrogène (H_2). Dans ce cas, la teneur en hydrogène du mélange gazeux est avantageusement comprise dans la gamme allant de 1 à 10% en volume, de préférence de 2 à 5% en volume, par rapport au volume total dudit mélange.
- [0098] Selon un mode de réalisation préféré, ledit mélange gazeux utilisé pour la pré-sulfuration de l'hydroxyde de lithium est constitué en tout ou partie du mélange gazeux récupéré en sortie de la zone réactionnelle, préalablement séché pour en éliminer l'eau. Ce mélange gazeux peut être si nécessaire dilué avec du gaz inerte pour en ajuster la teneur en sulfure d'hydrogène à la concentration requise pour la pré-sulfuration.
- [0099] Le mélange gazeux utilisé pour la pré-sulfuration peut être introduit en un ou plusieurs points de la zone de séchage, de préférence situé(s) en aval de la zone d'entrée des particules d'hydroxyde de lithium. En effet, l'étape de pré-sulfuration est avantageusement initiée en un point de la zone de séchage où la teneur en eau de l'hydroxyde de lithium est suffisamment basse.
- [0100] Ainsi, le mélange gazeux utilisé pour la pré-sulfuration est préférentiellement mis en contact avec l'hydroxyde de lithium circulant dans la zone de séchage en un ou plusieurs points d'injection situés dans la partie aval de celle-ci, c'est-à-dire dans sa seconde moitié, par rapport au point d'injection du solide.
- [0101] De préférence, le mélange gazeux utilisé pour la pré-sulfuration circule dans la zone de séchage à co-courant du flux de particules d'hydroxyde de lithium.
- [0102] Dans le cas où la zone de séchage se présente sous forme d'une spirale vibrante ascendante, typiquement le mélange gazeux utilisé pour la pré-sulfuration est introduit en un, deux ou trois points, de préférence situés dans la moitié supérieure de la spirale.
- [0103] Il circule avantageusement de manière ascendante, à co-courant du flux ascendant de particules solides.
- [0104] L'étape de pré-sulfuration de l'hydroxyde de lithium est avantageusement effectuée à une température comprise dans la gamme allant de 150 à 350°C, de préférence de 175 à 250°C.
- [0105] Cette étape de pré-sulfuration permet d'améliorer le taux de séchage de l'hydroxyde de lithium et d'augmenter la vitesse de sulfuration dans la zone réactionnelle située en aval.
- [0106] La [Fig.1] en annexe illustre un exemple non limitatif d'une unité de production de sulfure de lithium. Conformément à la présente invention, l'hydroxyde de lithium ($LiOH$) est converti en sulfure de lithium (Li_2S) dans une zone réactionnelle 9, qui

comprend un réacteur tubulaire à lit mobile qui dans cet exemple est constitué d'une spirale vibrante ascendante 9a.

- [0107] Les particules d'hydroxyde de lithium sont introduites dans la partie basse de la zone réactionnelle 9 par la ligne 4. Les particules progressent de manière ascendante dans la spirale 9a, cette progression étant provoquée par les vibrations de la spirale.
- [0108] Un mélange gazeux anhydre contenant du sulfure d'hydrogène en excès stœchiométrique et de l'azote est introduit en partie haute de la zone réactionnelle 9. Ce mélange est acheminé par la ligne 10 et introduit dans le réacteur spiralaire 9a en deux points d'injections successifs 10a et 10b situés dans la partie supérieure dudit réacteur. Il circule de manière descendante dans le réacteur spiralaire 9a, à contre-courant du flux ascendant de particules.
- [0109] En sortie de la zone réactionnelle 9, les particules de sulfure de lithium sont récupérées et évacuées via la ligne 11.
- [0110] En partie basse de la zone réactionnelle 9, un mélange gazeux contenant de l'azote, de l'eau et un résidu de sulfure d'hydrogène est évacué en deux points successifs 12a et 12 b et acheminé via la ligne 12 vers une unité de traitement 13.
- [0111] Dans l'unité 13, le mélange issu de la ligne 12 est traité afin d'en éliminer l'eau qui est séparée par la ligne 14. Il est également possible d'effectuer un dépoussiérage (non représenté) du mélange gazeux, afin d'en éliminer les poussières de particules éventuellement entraînées. Le mélange d'azote et de sulfure d'hydrogène résiduel est ensuite évacué par la ligne 15.
- [0112] Préalablement à son introduction dans la zone réactionnelle, l'hydroxyde de lithium subit une étape de séchage effectuée dans la zone de séchage 2 qui comprend un réacteur tubulaire à lit mobile qui dans cet exemple est constitué d'une spirale vibrante ascendante 2a.
- [0113] Les particules d'hydroxyde de lithium hydraté ($\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$) sont introduites dans la partie basse de la zone de séchage 2 par la ligne 1. Les particules progressent de manière ascendante dans la spirale 2a, cette progression étant provoquée par les vibrations de la spirale.
- [0114] Un gaz inerte constitué d'azote acheminé par la ligne 3 est également introduit en partie basse de la zone de séchage 2, et injecté dans la spirale 2a aux points d'injection 3a et 3b. L'azote progresse de manière ascendante dans le réacteur spiralaire 2a, à co-courant du flux de particules.
- [0115] En partie haute de la zone de séchage 2, les particules d'hydroxyde de lithium séchées sont évacuées par la ligne 4 et transférées vers la zone réactionnelle 9. En partie haute également de la zone de séchage 2, un mélange d'eau et d'azote est évacué aux points successifs 5a et 5b, et acheminé via la ligne 5 vers une unité de traitement 6.
- [0116] Dans l'unité 6, le mélange issu de la ligne 5 est traité afin d'en éliminer l'eau qui est

séparée par la ligne 7. Il est également possible d'effectuer un dépoussiérage (non représenté) du mélange gazeux, afin d'en éliminer les poussières de particules éventuellement entraînées. L'azote est ensuite évacué par la ligne 8. Selon un mode de réalisation avantageux non représenté, l'azote ainsi récupéré à la sortie de la zone de séchage est recyclé vers l'unité, soit au niveau de la zone de séchage 2 soit au niveau de la zone réactionnelle 9.

- [0117] Selon un mode de réalisation optionnel préféré, le mélange gazeux d'azote et de sulfure d'hydrogène résiduel issu de la zone réactionnelle 9 et séché, récupéré par la ligne 15, est recyclé via la ligne 16 vers la zone de séchage 2 où il est introduit dans la seconde moitié supérieure du réacteur spiralaire 2a. Ce mélange gazeux recyclé contient une teneur en sulfure d'hydrogène inférieure à celle du mélange gazeux introduit dans la zone réactionnelle 9. Ce recyclage permet d'effectuer dans la seconde moitié supérieure de la zone de séchage 2 une présulfuration des particules d'hydroxyde de lithium, en amont de la zone réactionnelle 9.

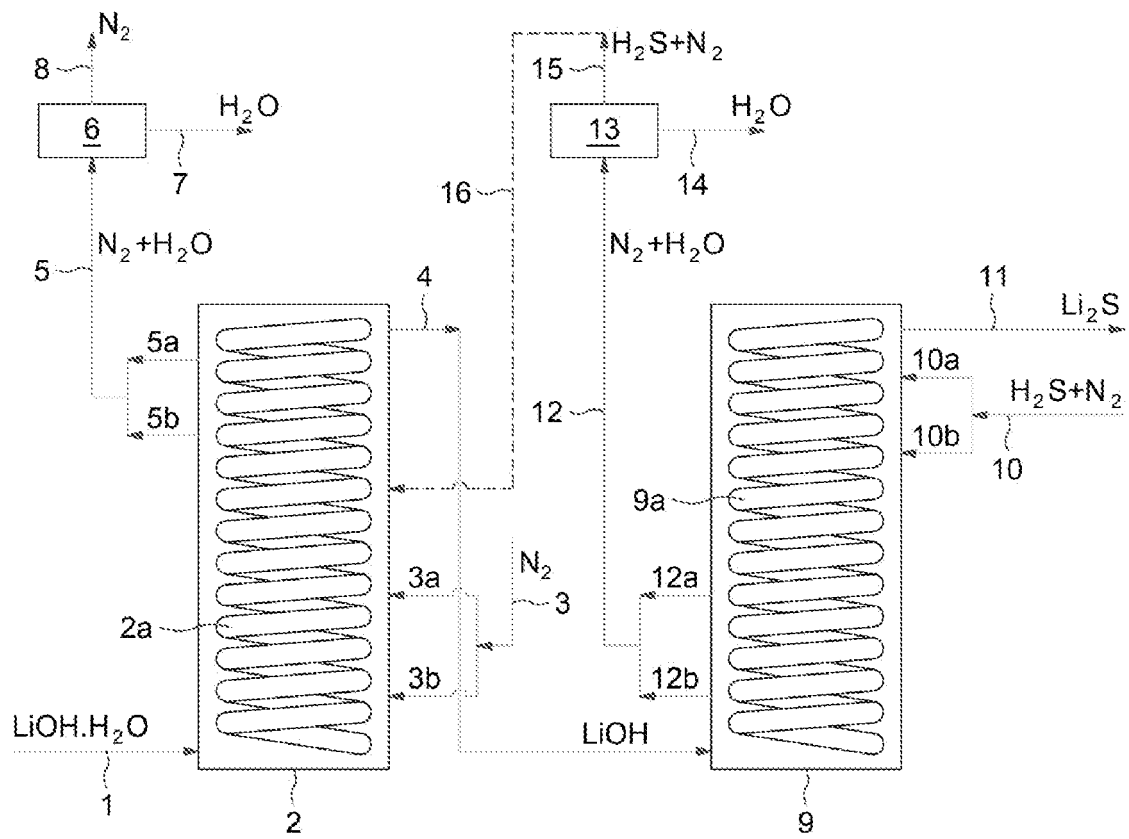
Revendications

- [Revendication 1] Procédé de préparation de sulfure de lithium (Li_2S) à partir d'hydroxyde de lithium (LiOH) et de sulfure d'hydrogène (H_2S), caractérisé en ce que la sulfuration de l'hydroxyde de lithium est effectuée dans une zone réactionnelle (9) comprenant au moins un réacteur à lit mobile (9a) qui est un réacteur tubulaire sous forme d'une spirale vibrante ascendante, dans lequel l'hydroxyde de lithium (4) circule à contre-courant d'un mélange gazeux anhydre (10) contenant du sulfure d'hydrogène et au moins un gaz inerte.
- [Revendication 2] Procédé selon la revendication précédente, caractérisé en ce que la teneur en sulfure d'hydrogène du mélange gazeux (10) est comprise dans la gamme allant de 30 à 90% en volume, de préférence de 40 à 80 % plus préférentiellement de 50 à 70%, et mieux encore de 55 à 65% en volume, par rapport au volume total dudit mélange.
- [Revendication 3] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le ou les gaz inertes sont choisis parmi l'azote, les gaz nobles, et leurs mélanges, de préférence parmi l'argon, l'azote et leurs mélanges, et plus préférentiellement le gaz inerte est l'azote.
- [Revendication 4] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que ledit mélange gazeux (10) comprend en outre de l'hydrogène à une teneur comprise dans la gamme allant de 5 à 30% en volume, de préférence de 10 à 20%, par rapport au volume total du mélange.
- [Revendication 5] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que ledit mélange gazeux anhydre (10) est introduit dans la zone réactionnelle (9) en au moins deux points (10a, 10b) de celle-ci : à la sortie de la zone réactionnelle (10a) et en au moins un point situé entre la sortie et l'entrée de la zone réactionnelle (10b).
- [Revendication 6] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la zone réactionnelle (9) comprend au moins deux réacteurs à lit mobile, disposés en série et/ou en parallèle.
- [Revendication 7] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la zone réactionnelle (9) comprend une pluralité de réacteurs à lit mobile qui peuvent être tous, ou pour une partie d'entre eux, constitués de spirales vibrantes.
- [Revendication 8] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que préalablement à son introduction dans la zone réac-

tionnelle (9), l'hydroxyde de lithium (1) subit une étape de séchage dans une zone de séchage (2), cette étape étant de préférence effectuée en mode continu.

- [Revendication 9] Procédé selon la revendication précédente, caractérisé en ce que la zone de séchage (2) comprend un ou plusieurs réacteurs à lit mobile (2a) dans lequel (lesquels) circulent les particules d'hydroxyde de lithium.
- [Revendication 10] Procédé selon la revendication précédente, caractérisé en ce qu'au moins un réacteur à lit mobile de la zone de séchage (2) est un réacteur tubulaire sous forme d'une spirale vibrante ascendante (2a).
- [Revendication 11] Procédé selon l'une des revendications 9 et 10, caractérisé en ce qu'une pré-sulfuration de l'hydroxyde de lithium est effectuée au cours de l'étape de séchage, en mettant les particules d'hydroxyde de lithium (1) au cours de leur circulation dans la zone de séchage (2) en contact avec un mélange gazeux anhydre contenant au moins un gaz inerte et de 5 à 30% en volume de sulfure d'hydrogène par rapport au volume total dudit mélange.
- [Revendication 12] Procédé selon la revendication précédente, caractérisé en ce que teneur en sulfure d'hydrogène du mélange gazeux utilisé pour la pré-sulfuration est comprise dans la gamme allant de 10 à 15% en volume, par rapport au volume total dudit mélange.
- [Revendication 13] Procédé selon l'une des revendications 11 et 12, caractérisé en ce que ledit mélange gazeux utilisé pour la pré-sulfuration de l'hydroxyde de lithium (1) est constitué en tout ou partie du mélange gazeux (16) récupéré en sortie de la zone réactionnelle (9), préalablement séché pour en éliminer l'eau.
- [Revendication 14] Procédé selon l'une des revendications 11 à 13, caractérisé en ce que le mélange gazeux utilisé pour la pré-sulfuration circule dans la zone de séchage (2) à co-courant du flux (1) de particules d'hydroxyde de lithium.

[Fig. 1]



RAPPORT DE RECHERCHE

articles L.612-14, L.612-53 à 69 du code de la propriété intellectuelle

OBJET DU RAPPORT DE RECHERCHE

L'I.N.P.I. annexe à chaque brevet un "RAPPORT DE RECHERCHE" citant les éléments de l'état de la technique qui peuvent être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention, au sens des articles L. 611-11 (nouveau) et L. 611-14 (activité inventive) du code de la propriété intellectuelle. Ce rapport porte sur les revendications du brevet qui définissent l'objet de l'invention et délimitent l'étendue de la protection.

Après délivrance, l'I.N.P.I. peut, à la requête de toute personne intéressée, formuler un "AVIS DOCUMENTAIRE" sur la base des documents cités dans ce rapport de recherche et de tout autre document que le requérant souhaite voir prendre en considération.

CONDITIONS D'ETABLISSEMENT DU PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

☒ Le demandeur a présenté des observations en réponse au rapport de recherche préliminaire.

☐ Le demandeur a maintenu les revendications.

☒ Le demandeur a modifié les revendications.

☐ Le demandeur a modifié la description pour en éliminer les éléments qui n'étaient plus en concordance avec les nouvelles revendications.

☐ Les tiers ont présenté des observations après publication du rapport de recherche préliminaire.

☐ Un rapport de recherche préliminaire complémentaire a été établi.

DOCUMENTS CITES DANS LE PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

La répartition des documents entre les rubriques 1, 2 et 3 tient compte, le cas échéant, des revendications déposées en dernier lieu et/ou des observations présentées.

☐ Les documents énumérés à la rubrique 1 ci-après sont susceptibles d'être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention.

☒ Les documents énumérés à la rubrique 2 ci-après illustrent l'arrière-plan technologique général.

☐ Les documents énumérés à la rubrique 3 ci-après ont été cités en cours de procédure, mais leur pertinence dépend de la validité des priorités revendiquées.

☐ Aucun document n'a été cité en cours de procédure.

1. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE SUSCEPTIBLES D'ETRE PRIS EN CONSIDERATION POUR APPRECIER LA BREVETABILITE DE L'INVENTION

NEANT

2. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE ILLUSTRANT L'ARRIERE-PLAN TECHNOLOGIQUE GENERAL

JP 2015 174787 A (TORAY FINECHEMICALS CO LTD)
5 octobre 2015 (2015-10-05)

EP 0 802 575 A2 (MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD [JP]; FURUKAWA CO LTD [JP])
22 octobre 1997 (1997-10-22)

US 2020/165129 A1 (VITZE HANNES [DE] ET AL)
28 mai 2020 (2020-05-28)

EP 3 235 787 A1 (IDEMITSU KOSAN CO [JP])
25 octobre 2017 (2017-10-25)

3. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE DONT LA PERTINENCE DEPEND DE LA VALIDITE DES PRIORITES

NEANT