

⑫

FASCICULE DE BREVET EUROPEEN

④⑤ Date de publication du fascicule du brevet: **01.07.87**

⑤① Int. Cl.⁴: **C 25 C 3/02**

②① Numéro de dépôt: **83401664.4**

②② Date de dépôt: **16.08.83**

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.**

③⑩ Priorité: **31.08.82 FR 8214865**

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

④⑤ Mention de la délivrance du brevet:
01.07.87 Bulletin 87/27

④④ Etats contractants désignés:
BE DE FR GB IT NL

⑤⑤ Documents cités:
US-A-2 075 150
US-A-3 344 049
US-A-3 962 064

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"

CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 91, 1979, page
446, no. 114503a, Columbus, Ohio, US

⑦③ Titulaire: **RHONE-POULENC SPECIALITES**
CHIMIQUES
"Les Miroirs" 18, Avenue d'Alsace
F-92400 Courbevoie (FR)

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)

⑦④ Mandataire: **Savina, Jacques et al**
RHONE-POULENC INTERSERVICES Service
Brevets Chimie 25, quai Paul Doumer
F-92408 Courbevoie Cédex (FR)

Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la date de publication de la mention de la délivrance du brevet européen toute personne peut faire opposition au brevet européen délivré, auprès de l'Office européen des brevets. L'opposition doit être formée par écrit et motivée. Elle n'est réputée formée qu'après paiement de la taxe d'opposition. (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

Description

La présente invention concerne un procédé pour la préparation de lithium par électrolyse du chlorure de lithium dans un mélange de sel 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 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 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 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 du mélange des sels fondus et d'autre part éviter les réactions de recombinaison du chlore gazeux produit avec le 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.

Il est également connu de réaliser l'électrolyse du chlorure de lithium en milieu sels fondus dans un électrolyseur muni d'un diaphragme et fonctionnant en continu (Brevet US 2.075.150), ou exempt de diaphragme et fonctionnant en discontinu (Brevet US 3.392.064) sans séparation dans l'électrolyseur du lithium produit et du mélange de sels fondus; les dispositifs utilisés sont complexes et nécessitent des moyens techniques particuliers permettant de protéger de lithium métallique obtenu du chlore gazeux formé.

La présente invention vise un procédé simplifié pour la 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 électrolyseur un mélange constitué du lithium métallique et du mélange des sels fondus, ce qui simplifie considérablement la conduite de l'électrolyse.

— l'anode est entourée par la cathode

— 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.

— 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 dans sa partie surmontant la

surface du bain d'électrolyse et jusqu'au dessous de celle-ci avec un matériau réfractaire isolant.

— 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 en oeuvre des techniques connues de séparation de ce métal du 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 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 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 convient 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 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'électrolyse 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 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 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 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 forme l'atmosphère au-dessus de la surface du

milieu d'électrolyse. Il n'est donc pas nécessaire de prendre de précautions particulières pour isoler le milieu d'électrolyse de ladite atmosphère de chlore.

On effectue de plus l'électrolyse sans utilisation d'un 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 impossible 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 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 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.

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

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 rest inserte, à la température d'électrolyse, vis-à-vis des produits avec lesquels ledit 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 thoria, la zircone ou l'oxyde de béryllium.

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 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 dans

sa partie surmontant la surface du bain et jusqu'au-dessous de celle-ci et entourée d'une cathode; 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;

— la cellule est exempte de diaphragme entre l'anode et la 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, évacuant d'une par 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 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 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 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 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 immédiatement au-dessous de l'espace situé entre l'anode et la cathode.

— La sortie de 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.

— 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 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 être utilisé tel quel industriellement.

La cellule décrite est utilisable pour réaliser l'électrolyse du chlorure de lithium dans un milieu

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

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 (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 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 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 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 2 cm), 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.

L'extrapolation du dispositif d'électrolyse décrit ci-dessus au stade industriel peut être réalisée 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,
- 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 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 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 × 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 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 %.

Revendications

1. procédé de préparation en continu de lithium

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

ou d'alliages lithium-calcium par électrolyse, à niveau constant de bain, de chlorure de lithium ou d'un mélange chlorure de lithium — chlorure de calcium dans un mélange de sels fondus, avec soutirage en continu par surverse au niveau de la surface du bain du lithium ou de l'alliage lithium-calcium formé en mélange avec des sels fondus et récupération en continu du chlore gazeux formé non dilué, ledit procédé étant caractérisé en ce que:

— l'électrolyse est effectuée avec une circulation naturelle du milieu d'électrolyse entre l'anode et la cathode sans utilisation d'un diaphragme entre celles-ci;

— l'anode est entourée par la cathode et gainée dans sa partie surmontant la surface du milieu d'électrolyse et jusqu'au-dessous de celle-ci avec un matériau réfractaire électriquement isolant;

— le soutirage du lithium ou de l'alliage lithium-calcium formé en mélange avec des sels fondus est réalisé en présence de chlore gazeux non dilué.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'électrolyse est réalisée à une température entre 400 et 500°C.

3. Cellule d'électrolyse utilisable pour la mise en oeuvre d'un procédé selon la revendication 1 ou 2, comprenant une anode, une cathode immergée dans le bain d'électrolyse, un dispositif d'alimentation en continu du chlorure de lithium ou du mélange chlorure de lithium — chlorure de calcium en mélange avec les sels fondus situé en fond de cuve, un dispositif de soutirage en continu par surverse du lithium ou de l'alliage lithium-calcium formé en mélange avec les sels fondus situé au niveau de la surface du bain d'électrolyse, un dispositif de soutirage en continu du chlore gazeux formé, ladite cellule étant caractérisée en ce que:

— elle est exempte de diaphragme entre l'anode et la cathode;

— l'anode est gainée dans sa partie surmontant la surface du bain d'électrolyse et jusqu'au-dessous de celle-ci avec un matériau réfractaire électriquement isolant;

— la cathode est de forme évasée à sa partie supérieure et entoure l'anode;

— des ouvertures sont ménagées à la base de la cathode.

4. Cellule d'électrolyse selon la revendication caractérisée en ce qu'elle comporte plusieurs couples anode-cathode.

Patentansprüche

1. Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Lithium oder Lithium-Calcium-Legierungen durch Elektrolyse von Lithiumchlorid oder einer Mischung von Lithiumchlorid und Calciumchlorid in einer Mischung der geschmolzenen Salze, mit konstanter Füllhöhe des Bades, mit kontinuierlichem Abfluß unter Überfließenlassen des im Gemisch mit den geschmolzenen Salzen gebildeten Lithiums oder der gebildeten Lithium-Calcium-Legierung auf dem Niveau der Badober-

fläche und unter kontinuierlicher Gewinnung des gebildeten unverdünnten Chlorgases, dadurch gekennzeichnet:

— daß die Elektrolyse mit einer natürlichen Zirkulation des Elektrolysemilieus zwischen der Anode und der Kathode ohne Verwendung eines Diaphragmas zwischen diesen ausgeführt wird;

— daß die Anode von der Kathode umgeben ist und daß die Anode in ihrem die Oberfläche des Elektrolysemilieus überragenden Teil und bis unter diese Oberfläche mit einem feuerfesten elektrisch isolierenden Material ummantelt ist;

— daß der Abfluß des Lithiums oder der Lithium-Calcium-Legierung, die im Gemisch mit den geschmolzenen Salzen gebildet wird, in Gegenwart von unverdünntem Chlorgas geschieht.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Elektrolyse bei einer Temperatur zwischen 400 und 500°C durchgeführt wird.

3. Bei der Durchführung des Verfahrens gemäß einem der Ansprüche 1 oder 2 verwendbare Elektrolysezelle, mit einer Anode, einer in das Elektrolysebad eintauchenden Kathode, einer Vorrichtung für die kontinuierliche Zuführung des Lithium-Chlorids oder der Lithiumchlorid-Calciumchloridmischung im Gemisch mit den geschmolzenen Salzen, die im Gefäßboden angeordnet ist, mit einer Vorrichtung für den kontinuierlichen Abfluß unter Überfließenlassen des Lithiums oder der Lithium-Calcium-Legierungen, die in dem Gemisch mit den geschmolzenen Salzen gebildet werden, welche auf dem Niveau der Oberfläche des Elektrolysebads angeordnet ist und mit einer Vorrichtung für das kontinuierliche Abziehen des gebildeten Chlorgases, wobei die Zelle dadurch gekennzeichnet ist:

— daß sie frei von einem Diaphragma zwischen Anode und Kathode ist;

— daß die Anode in ihrem die Oberfläche des Elektrolysebads überragenden Teil und bis unter diese Oberfläche mit einem feuerfesten elektrisch isolierenden Material überzogen ist;

— daß die Kathode in ihrem oberen Teil und rings- um die Anode eine aufgeweitete Form hat;

— und daß Öffnungen an der Basis der Kathode angebracht sind.

4. Elektrolysezelle nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie mehrere Paare Anode-Kathode aufweist.

Claims

1. Process for the continuous preparation of

lithium or of lithium-calcium alloys by electrolysis, at constant bath level, of lithium chloride or of a mixture of lithium chloride and calcium chloride in a mixture of molten salts, with continuous removal by overflow at the surface of the bath of the lithium or the lithium-calcium alloy formed mixed with molten salts and continuous recovery of an undiluted gaseous chlorine formed, the said process being characterized in that:

— the electrolysis is performed with a natural circulation of the electrolysis medium between the anode and the cathode without the use of a diaphragm between these;

— the anode is surrounded by the cathode and sheathed with an electrically insulating refractory material on its part rising above the surface of the electrolysis medium and down to below this surface; and

— the removal of the lithium or the lithium-calcium alloy formed mixed with molten salts is performed in the presence of undiluted gaseous chlorine.

2. Process according to Claim 1, characterized in that the electrolysis is performed at a temperature between 400 and 500°C.

3. Electrolysis cell capable of being used for implementing a process according to Claim 1 or 2, comprising a anode, a cathode immersed in the electrolysis bath, a device for continuously feeding lithium chloride or the mixture of lithium chloride and calcium chloride mixed with molten salts and situated at the bottom of the vessel, a device for continuously removing by overflow the lithium or the lithium-calcium alloy formed mixed with the molten salts and situated at the surface of the electrolysis bath, and a device for continuously removing the gaseous chlorine formed, the said cell being characterized in that:

— it is devoid of any diaphragm between the anode and the cathode;

— the anode is sheathed with an electrically insulating refractory material on its part rising above the surface of the electrolysis bath and down to below this surface;

— the cathode is widened in shape in its upper part and surrounds the anode; and

— openings are provided at the base of the cathode.

4. Electrolysis cell according to Claim 3, characterized in that it comprises several anode-cathode pairs.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

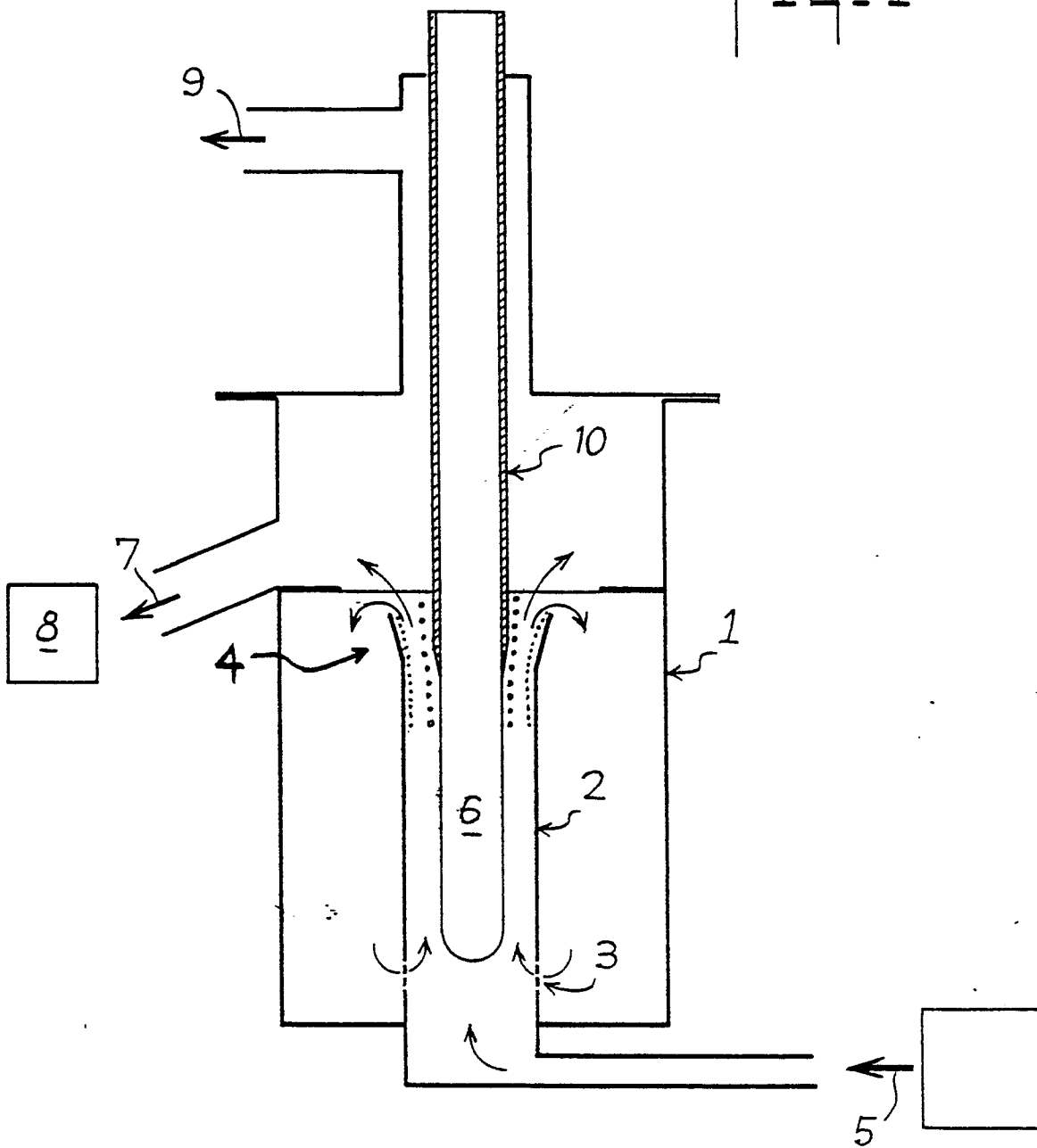
55

60

65

5

Fig-1



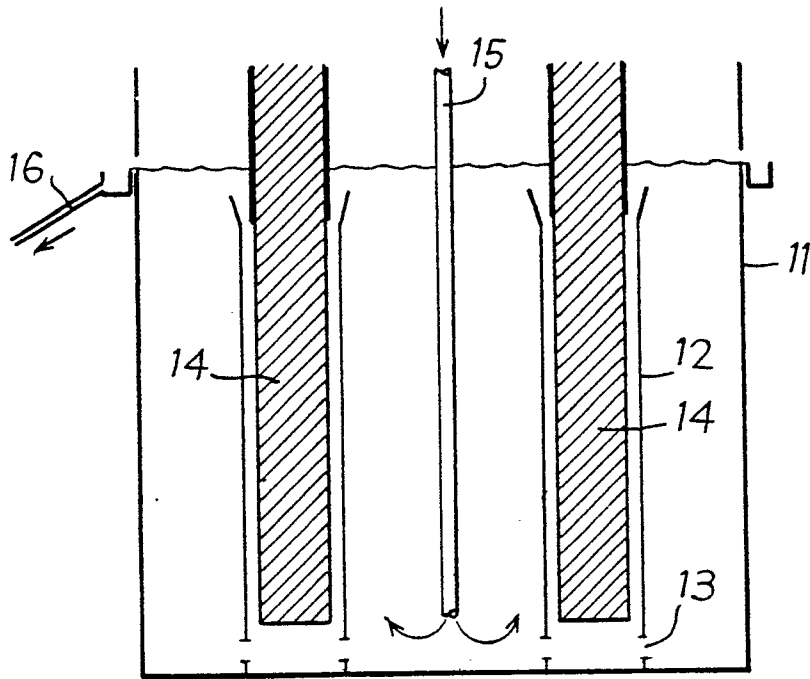


Fig-2

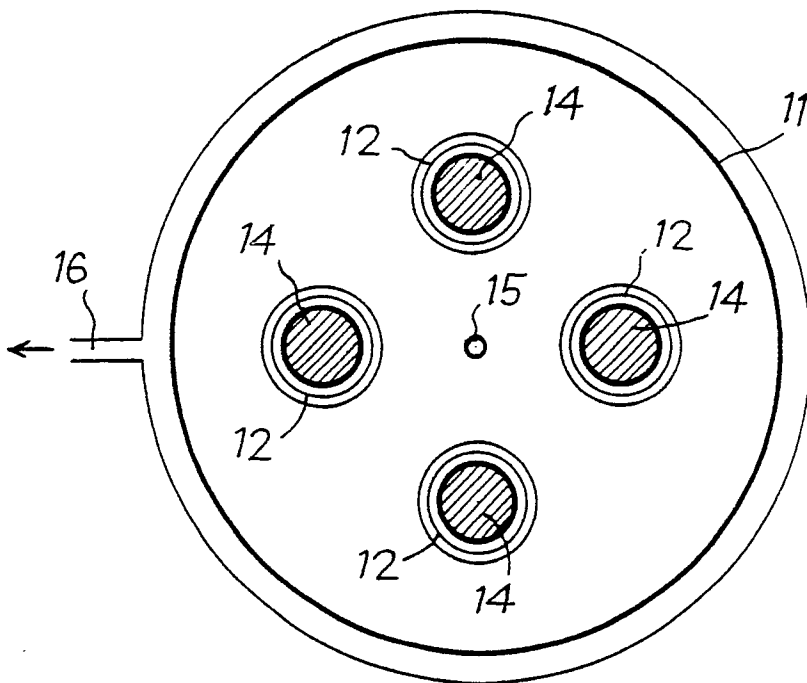


Fig-2 bis