



N° 897.819

Classif. Internat.: C 01 D / C 01 F / C 01 B

Mis en lecture le:

16 -01- 1984

LE Ministre des Affaires Economiques,

Vu la loi du 24 mai 1854 sur les brevets d'invention;

~~Vu la Convention de Madrid pour la Protection de la Propriété Industrielle;~~

Vu le procès-verbal dressé le 26 septembre 19 83 à 15 h. 10

au greffe du Gouvernement provincial d'Anvers;

ARRÊTE :

Article 1. - Il est délivré à Mr. Gerhard HOLLAND

Bernusstr. 7, 6000 Frankfurt Am Main 90 (Allemagne) (R.F.A.)

repr. par Mr. M. Bockstael à Anvers,

un brevet d'invention pour: Procédé chimique de préparation de métaux
alcalins et alcalino-terreux,qu'il déclare avoir fait l'objet d'une demande de brevet,
non encore accordée à ce jour, déposée en Allemagne
(République Fédérale) le 14 août 1982, n° P 32 30 325.4-24

Article 2. - Ce brevet lui est délivré sans examen préalable, à ses risques et périls, sans garantie soit de la réalité, de la nouveauté ou du mérite de l'invention, soit de l'exactitude de la description, et sans préjudice du droit des tiers.

Au présent arrêté demeurera joint un des doubles de la spécification de l'invention (mémoire descriptif et éventuellement dessins) signés par l'intéressé et déposés à l'appui de sa demande de brevet.

Bruxelles, le 14 octobre 19 83

PAR DELEGATION SPECIALE:

Le Directeur


L. WYTS

MEMOIRE DESCRIPTIF

déposé à l'appui d'une demande de

BREVET BELGE

formulée par

Gerhard HOLLAND

pour

"Procédé chimique de préparation de métaux alcalins et alcali-
no-terreux"

comme

BREVET D'INVENTION.

A toute fin utile, le Demandeur déclare l'existence de la de-
mande de brevet déposée en Allemagne (Rép. Féd.) le 14 août
1982 sous le n° P 32 30 325.4-24, en son nom, non encore ac-
cordée à ce jour.

8

"Procédé chimique de préparation de métaux alcalins et alcalino-terreux"

L'invention concerne un procédé purement chimique permettant de préparer des métaux alcalins et alcalino-terreux par réduction de leurs halogénures par Ga, In ou Tl.

Les halogénures de Na, K et Mg existent dans de nombreux gisements à l'état naturel. En outre, ils sont produits en grande quantité au cours des réactions qui ont lieu dans les divers procédés chimiques ou de la métallurgie des halogénures. D'autre part, étant donné que les halogénures de métaux alcalins et alcalino-terreux peuvent être très facilement extraits des minéraux, des roches et des minerais, il existe déjà de nombreux procédés chimiques de préparation des métaux alcalins et alcalino-terreux à partir de leurs halogénures. A titre d'exemple, notons la réduction des fluorures et des chlorures de Li, Na, K, Cs et Rb par Ca, CaC_2 et Ba ainsi que la réduction de BeF_2 et BeCl_2 respectivement par Mg et Na; mais tous ces agents de réduction doivent d'abord être produits eux-mêmes et cela, la plupart du temps, par électrolyse ignée.

Ces procédés ont le désavantage que les agents de réduction nécessaires Ca, Ba, Mg et CaC_2 ne peuvent être produits qu'à l'aide de procédés peu rentables à cause de leurs besoins énormes en énergie électrique. A titre d'exemple, notons que pour la fabrication, par électrolyse ignée, de 1t de magnésium, à partir du chlorure de magnésium, on a besoin au minimum d'une quantité d'énergie électrique de 17.000 kWh et que

pour la production de 1,4 t de carbure de calcium - nécessaire à la fabrication de 1t de sodium-, à partir d'oxyde de calcium et de carbone, on consomme 4.200 kWh. En outre, il faut aussi noter que ce procédé a un très mauvais rendement lorsqu'on tient compte, d'une part, de l'encombrement des installations d'électrolyse et de la durée des réactions d'électrolyse et, d'autre part, des installations électriques importantes nécessaires pour la production et le transport du courant à haute tension et pour les fours de fabrication du carbure de calcium.

Le but de l'invention est donc de mettre au point un procédé chimique de préparation ou de récupération de métaux alcalins ou alcalino-terreux à partir de leurs halogénures et à l'aide d'agents de réduction tels que les halogénures de ceux-ci puissent être également régénérés par voie chimique de manière à obtenir de nouveau l'agent de réduction initial, ce qui permet de minimiser les besoins en énergie électrique, la faible quantité d'énergie nécessaire au transport des matériaux mise à part.

On a trouvé qu'il était possible de préparer des métaux alcalins ou alcalino-terreux de manière très rentable et également optimale du point de vue technique, lorsqu'on utilise, au point de départ, des halogénures de ces métaux et, comme agent de réduction et en même temps de dissolution, le gallium, l'indium ou le thallium, dont les halogénures qui se forment au cours des réactions chimiques ayant lieu, peuvent être facilement retransformés en leurs métaux d'origine.

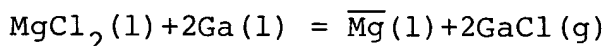
Ci-après, on décrira le principe du procédé selon l'invention en prenant, comme exemple, la production du magnésium à partir du chlorure de magnésium avec le gallium comme agent de réduction et de dissolution (figure 1); on utilise, dans cet exposé, les symboles internationaux suivants :

Mg(l) ... magnésium dissous dans la phase liquide
(s) solide

(l) liquide

(g) gaz, gazeux.

5 Dans la chambre I de réduction des halogénures, à une température de 1.300°K, le MgCl_2 pur, à l'état liquide, est réduit par du Ga liquide à l'état de Mg, ce dernier étant dissous, à l'instant même de sa libération, dans l'excès de Ga.

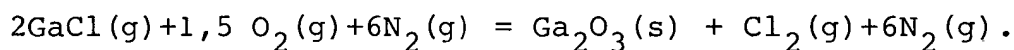


10 On obtient, d'une part, une masse fondue constituée de Ga et de Mg (solution) et, d'autre part du GaCl à l'état de vapeur.

15 Dans la chambre II de fractionnement, à une température de 1.500°K, on distille, sous vide, le Mg contenu dans la masse fondue constituée de Ga et de Mg; ensuite, à une température de 950°K, le Mg est condensé et évacué à l'état liquide. Le vide (0,006 bar) produit initialement à l'aide d'une pompe à vide reste constant par la suite, ce qui résulte de la condensation des vapeurs de Mg.

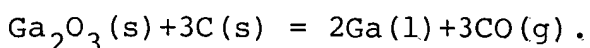
20 Le Ga, ne contenant que très peu de Mg, est recyclé dans la chambre I de réduction des halogénures.

25 Dans la chambre III d'oxydation, à une température de 900°K, le GaCl est transformé, par oxydation à l'air, en une fumée constituée de Ga_2O_3 sous forme de poussières et d'un mélange $\text{Cl}_2\text{-N}_2$.



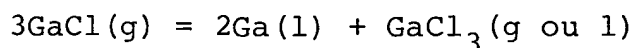
30 Les poussières de Ga_2O_3 sont séparées du mélange $\text{Cl}_2\text{-N}_2$, ce dernier étant décomposé en chlore et en azote, qui sont évacués du processus.

35 Dans la chambre IV de réduction des oxydes, à une température de 1.100°K, les poussières de Ga_2O_3 sont réduites par le carbone à l'état de gallium et il y a libération de CO.



Le Ga liquide est recyclé dans la chambre I de réduction. La combustion de CO, en présence d'air, fournit la chaleur nécessaire au fonctionnement du procédé.

- 5 La vapeur de GaCl, évacuée de la chambre de réduction des halogénures, peut être également transformée, selon le principe de la dismutation des combinaisons métalliques où le métal a une valence faible, en Ga élémentaire et en GaCl₃, par augmentation de la pression et/ou par diminution de la
- 10 température :



- Le Ga est séparé de GaCl₃ et recyclé dans la chambre I de réduction des halogénures. Dans la chambre III d'oxydation,
- 15 comme déjà décrit ci-dessus, le GaCl, est oxydé en présence d'air ou d'autres gaz contenant de l'oxygène et on obtient du Ga₂O₃ et du chlore qui se dégage.

- Evidemment, il est également possible, selon l'invention,
- 20 d'obtenir un mélange de métaux alcalins et/ou alcalino-terreux lorsqu'on réalise la réduction d'un mélange adéquat d'halogénures, et d'utiliser, comme agents de réduction et de dissolution, des mélanges de Ga, In et Tl. De tels mélanges ont l'avantage d'avoir un pouvoir de dissolution plus élevé vis-
- 25 à-vis des métaux alcalins et alcalino-terreux.

- Pour simplifier l'exposé, on qualifiera, ci-après les métaux alcalins, alcalino-terreux ou leurs mélanges de "métal" et Ga, In et Tl ou leurs mélanges de "métal de réduction". Le
- 30 procédé selon l'invention est caractérisé en ce que

- a) un halogénure au minimum est mis en présence d'un métal de réduction - le gallium, l'indium, le thallium ou un mélange de ceux-ci, dans une chambre de réduction, à une température inférieure au point d'ébullition du métal de réduction et sous une tension de vapeur inférieure ou au maximum égale à la pression résultant de la réaction qui conduit à la formation du métal sous sa forme élémentaire
- 35

et d'un monohalogénure du métal de réduction, et que la quantité du métal de réduction utilisé est calculée de manière à ce qu'elle suffise pour la réduction des halogénures et aussi pour la dissolution au moins d'une partie du métal libéré.

b) la vapeur libérée au cours de la réaction de réduction est extraite de la masse fondue constituée du métal et du métal de réduction et évacuée de la chambre de réduction et

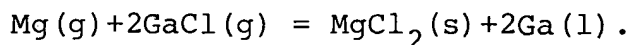
c) le métal est extrait de la masse fondue constituée du métal et du métal de réduction par distillation dans une chambre de fractionnement, puis évacué pour être condensé et recueilli à l'état liquide ou solide.

Pour augmenter le rendement chimique à l'intérieur de la chambre de réduction des halogénures, il faut que l'halogénure et la vapeur libérée au début de la réaction se déplacent à contre-courant par rapport au métal de réduction.

Les vapeurs métalliques obtenues par distillation dans la chambre de fractionnement peuvent être, selon l'utilisation prévue pour le métal, condensées par refroidissement dans un condenseur relié à la chambre de fractionnement jusqu'à obtention du métal à l'état liquide ou solide et la faible tension de vapeur du métal condensé peut être utilisée pour la production, sans besoin d'énergie, de la basse pression nécessaire pour la distillation du métal dans la chambre de fractionnement.

Etant donné que le monohalogénure du métal de réduction formé lors de la réaction de réduction peut entraîner une partie du métal libéré sous forme de vapeur, on refroidira, selon l'invention, la vapeur s'échappant de la chambre de réduction des halogénures de manière à ce que le métal s'y trouvant sous forme gazeuse et qu'une partie équivalente du monohalogénure du métal de réduction soient, conformément à la réaction inverse à celle de la réduction, retransformés en halogénure du métal liquide ou solide et en métal de réduction liquide

à l'état élémentaire et que le reste du monohalogénure du métal de réduction reste à l'état gazeux; lorsque la température de réduction diminue, par exemple, de 1.400°K à 500°K (pression résultant de la réaction : 0,14 bar), il se produit la réaction suivante :



(Il faut noter que la vapeur de GaCl n'existe théoriquement pas à l'état pur; en équilibre avec GaCl, on a également GaCl₂, GaCl₃ et les dimères Ga₂Cl₂ et Ga₂Cl₄. Etant donné que, sous des pressions faibles, très inférieures à 1 bar - même à une température de 400°K - le GaCl est prépondérant, on utilisera, pour simplifier l'exposé, le terme "monochlorure" ou plus généralement "monohalogénure" pour désigner le mélange non saturé; ceci est également valable pour les mélanges non saturés d'halogénures de In et de Tl. Les quantités de métal de réduction qui sont obtenues lors du refroidissement de tels mélanges d'halogénures non saturés sont peu importantes lorsque les pressions sont faibles et peuvent donc être négligées. Par contre, si on désire obtenir une plus grande quantité de métal de réduction à l'état élémentaire par dismutation des monohalogénures, il faut accompagner la diminution de température d'une augmentation de pression.)

25

L'halogénure du métal, liquide ou solide, et le métal de réduction liquide sont séparés du reste des autres monohalogénures gazeux du métal de réduction et sont recyclés dans la chambre de réduction des halogénures; le monohalogénure gazeux du métal de réduction est condensé, par refroidissement sous forme liquide ou solide, et est éliminé du processus. Pour que le processus puisse être continu, il faudrait introduire, dans la zone de réduction, une quantité équivalente de métal de réduction à l'état élémentaire.

35

Le procédé est cependant économiquement plus rentable lorsque, selon l'invention, on refroidit la vapeur sortant de la chambre de réduction, qu'après séparation du métal de réduction.

tion condensé et de l'halogénure de départ, on oxyde le monohalogénure gazeux du métal de réduction au moyen d'oxygène ou d'un gaz contenant de l'oxygène afin d'obtenir l'halogène et l'oxyde solide du métal de réduction, et que, après avoir
5 séparé l'oxyde du métal de réduction, on le réduit, par du carbone ou un autre agent de réduction contenant du carbone, à l'état de métal de réduction que l'on réintroduit dans la chambre de réduction où il sera utilisé pour la réduction des halogénures.

10

Lors de la réduction des halogénures du métal, on obtient, à l'intérieur de la chambre de réduction des halogénures, une certaine pression résultant de la réaction chimique. Lorsque la pression de la vapeur qui s'échappe de la chambre de
15 réduction des halogénures augmente (à cause, par exemple, d'une certaine résistance à l'écoulement dans l'appareillage), la réaction de réduction s'arrête d'elle-même, conformément aux principes de thermodynamique. Pour cette raison, il est donc nécessaire, lors de la réalisation de ce procédé, de
20 faire attention à ce que la tension de vapeur à l'intérieur de la chambre de réduction des halogénures soit inférieure ou au maximum égale à la pression résultant de la réaction; la tension de vapeur peut être facilement calculée à l'aide des données thermodynamiques connues mais elle peut également
25 être déterminée expérimentalement. La tension de vapeur désirée dans la chambre de réduction des halogénures peut être obtenue par évacuation et transport de la vapeur à l'aide de compresseurs, de pompes ou d'autres installations.

30 Etant donné que le fonctionnement de telles installations occasionne des frais d'énergie, on exploitera le fait connu que la tension de vapeur des substances condensées est d'autant plus faible que la température est basse. Les tensions de vapeur des halogénures solides et liquides sont connues;
35 elles peuvent également être facilement déterminées expérimentalement.

Selon l'invention, le monohalogénure gazeux du métal de ré-

duction est conduit dans des condenseurs reliés à la chambre de réduction pour y être refroidi et condensé, de manière à ce que la tension de vapeur des condensats liquides ou solides soient au maximum égale à la pression résultant de la réaction dans la chambre de réduction.

Lors de la réduction de l'oxyde du métal de réduction, il se peut que des impuretés, provenant des substances solides contenant du carbone, puissent contaminer le métal de réduction. C'est pourquoi toutes les substances contenant du carbone et utilisées pour la réduction, telles que le coke de pétrole, de charbon, de lignite ou de tourbe et le charbon de bois, seront soumises à un traitement connu en vue d'éliminer, sous forme d'halogénures volatils, tous les éléments autres que les carbone - on utilisera, par exemple des halogènes, des hydracides ou du tétrachlorure de carbone à des température supérieures à 1.000°K.

Lorsqu'on emploie, pour la réduction de l'oxyde du métal de réduction, du carbone pur ou du gaz naturel pur, on obtient, en plus du métal liquide de réduction à l'état élémentaire, des gaz ayant un pouvoir calorifique élevé et contenant, respectivement, en grande partie, du monoxyde de carbone ou du monoxyde de carbone et de l'hydrogène.

Etant donné que la réduction de l'halogénure du métal, que la séparation, par distillation du métal à partir de la masse fondue obtenue et que la réduction de l'oxyde du métal de réduction nécessitent de la chaleur et que, d'autre part, de la chaleur se dégage lors de la condensation de la vapeur provenant de la réduction de l'halogénure du métal, lors de la condensation et de l'oxydation de l'halogénure du métal de réduction et lors de la condensation des vapeurs métalliques que l'on extrait, par distillation, de la masse fondue métal-métal de réduction et que, en outre, les gaz (CO , H_2) libérés lors de la réduction de l'oxyde ont un pouvoir calorifique élevé, il sera donc très intéressant, pour augmenter la rentabilité du procédé selon l'invention, d'utiliser, au moins

en partie, la chaleur libérée lors de la condensation de la vapeur s'échappant pendant la réduction de l'halogénure du métal, lors de la condensation et de l'oxydation de l'halogénure du métal de réduction, lors de la condensation de la vapeur métallique s'échappant de la masse fondue et lors de la combustion des gaz résultant de la réduction de l'oxyde comme source d'énergie pour la réduction de l'halogénure du métal, pour la distillation du métal contenu dans la masse fondue obtenue au cours de la réaction et pour la réduction de l'oxyde du métal de réduction.

Il s'agit d'une méthode rentable et optimale du point de vue technique lorsque, selon l'invention, on réalise, de manière continue, la réduction de l'halogénure du métal et la dissolution du métal libéré, dans la chambre de réduction des halogénures dans un contre-courant de métal de réduction prévu en quantité telle qu'il puisse à la fois réduire l'halogénure du métal et dissoudre le métal libéré et ce, en tenant compte du fait que, dans la chambre de réduction des halogénures, l'halogénure du métal et la vapeur formée au début de la réaction de réduction doivent, à contre-courant, entrer d'abord en contact avec le métal liquide de réduction provenant de la chambre de fractionnement puis, ensuite, avec le métal liquide de réduction provenant de la chambre de réduction des oxydes, que, dans la chambre de fractionnement, le métal contenu dans la masse fondue constituée du métal et du métal de réduction et évacuée, de manière continue, de la chambre de réduction des halogénures, est soumis à une distillation continue dans la chambre de fractionnement, pour être, ensuite, condensé sous forme liquide puis solide et enfin extrait du processus, que le métal liquide de réduction, pour ainsi dire exempt de métal et provenant de la chambre de fractionnement, est recyclé, de manière continue, dans la chambre de réduction des halogénures, que l'halogénure gazeux du métal de réduction qui s'échappe de la chambre de réduction des halogénures est refroidi, de manière continue, libéré sous forme liquide ou solide et transformé, de manière continue, en présence d'air, dans une chambre d'oxydation, en oxyde solide du métal

de réduction apparaissant sous forme de fumée et en un mélange gazeux d'halogène et d'azote, que l'oxyde du métal de réduction est séparé, de manière continue, du mélange d'halogène et d'azote, que l'halogène et l'azote sont séparés l'un de l'autre et, ensuite, éliminés du processus, que, dans la chambre de réduction des oxydes, de manière continue et en présence de carbone pur, l'oxyde du métal de réduction est transformé en métal liquide de réduction à l'état élémentaire et en monoxyde de carbone, que le métal de réduction liquide, séparé du monoxyde de carbone, est recyclé, de manière continue, dans la chambre de réduction des halogénures et que la chaleur dégagée lors de la condensation de la vapeur du métal obtenue par distillation, lors de la condensation et de l'oxydation de l'halogénure du métal de réduction et lors de la combustion continue du monoxyde de carbone fournit, au moins en partie, une partie de la chaleur nécessaire au fonctionnement du procédé.

Pour le traitement à contre-courant dans la chambre de réduction des halogénures, on peut utiliser les composantes de réaction liquides sous forme dispersée, les faire ruisseler sur des faisceaux de tubes décalés les uns par rapport aux autres ou employer tout autre procédé technique.

Les métaux, sous forme gazeuse, obtenus à l'aide du procédé conforme à l'invention, peuvent être refroidis, condensés et coulés à l'état liquide dans des lingotières refroidies à l'eau. On peut également les transformer en hydroxydes, carbonates, hydrosulfites, phosphates ou autres combinaisons chimiques. La rentabilité est exceptionnellement élevée lorsqu'on utilise les métaux à l'état gazeux, liquide ou solide pour la réduction des halogénures de métaux (TiCl_4 , MnBr_2 , ZrF_4 , U_4 , WCl_5 et AlCl_3 , par exemple), qui sont transformés en leurs métaux correspondants (Ti, Mn, Zr, U, W et Al, par exemple), pour la redécomposition, selon l'invention, des halogénures alcalins et alcalino-terreux qui se sont formés au cours de la réaction, en leurs métaux d'origine à l'état élémentaire, et de recycler ces derniers dans le processus.

Exemple 1

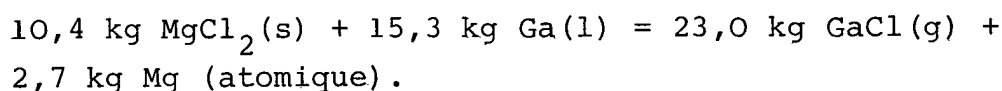
Figure 2, on a représenté, de manière schématique, le déroulement du processus de production du magnésium liquide par réduction du chlorure de magnésium par le gallium. Le gallium a une température de fusion de 303°K (30°C) et une température d'ébullition de 2.478°K (2.205°C). Il s'agit d'un processus continu; les données ci-après se rapportent à la quantité de matière passant en une seconde.

Pour la réaction, on utilise 10,3 kg de MgCl_2 solide. Le MgCl_2 est introduit à l'avant de la chambre I de réduction des halogénures en même temps que 15,1 kg de Ga qui proviennent de la chambre VI de réduction des oxydes et que 0,2 kg de Ga et 0,1 kg de MgCl_2 solide qui proviennent du condenseur II. A la sortie de la chambre VII de fractionnement, on obtient 62,2 kg de gallium dont 52,7 kg sont introduits à l'avant de la chambre I de réduction des halogénures où ils entrent en réaction avec le MgCl_2 également introduit il reste du gallium, soit 9,5 kg, est introduit à l'arrière de la chambre I de réduction des halogénures, de manière à ce qu'il y soit à contre-courant par rapport au MgCl_2 et à la vapeur dégagée. Il y a donc 77,5 kg de Ga réagissant avec 10,4 kg de MgCl_2 .

La température de réduction est de 900°K et la pression résultant de la réaction est de 0,02 torr. Dans la chambre I de réduction des halogénures, deux réactions se produisent simultanément : la réduction du MgCl_2 par une quantité équivalente de gallium et la dissolution, dans l'excès de gallium, du magnésium au fur et à mesure qu'il se forme.

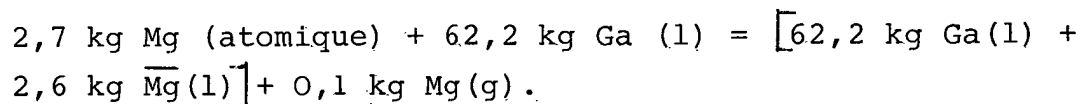
30

Réduction :



35

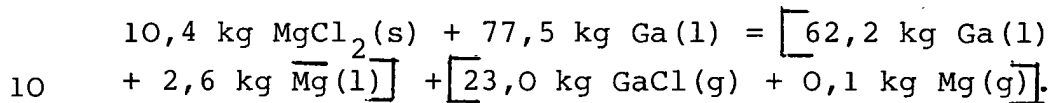
Dissolution :



Etant donné que la quantité de Ga utilisée ne peut pas dissoudre tout le Mg libéré, une partie du Mg (0,1 kg) quitte la chambre I de réduction des halogénures sous forme de vapeur de Mg, entraînée par la vapeur de GaCl.

5

En considérant à la fois les phénomènes de réduction et ceux de dissolution qui ont lieu dans la chambre I de réduction des halogénures, on peut écrire :



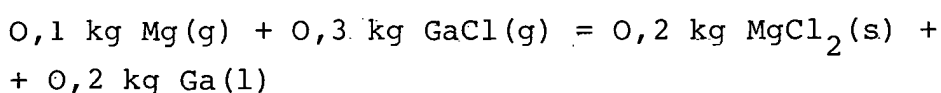
10

La solution liquide de GaMg sortant à l'avant de la chambre I de réduction des halogénures est dirigée dans la chambre VII de fractionnement où elle est portée à une température de 1.500°K. Les vapeurs de Mg (2,6 kg) s'échappant de la solution sont introduites dans le condenseur VIII où elles sont refroidies à une température de 940°K et condensées sous forme de Mg liquide. A 940°K, le magnésium liquide a une tension de vapeur de 3,68 torr seulement, si bien que, dans la chambre VII de fractionnement, la presque totalité du Mg peut être distillée de la solution maintenue à 1.500°K et que la pression faible obtenue lors de la mise en marche de la réaction, à l'aide d'une pompe à vide, peut être maintenue constante dans le système VII-VIII, jusqu'à la fin du processus, grâce à la condensation du Mg. A la sortie du condenseur VIII, le Mg liquide (2,6 kg) est coulé sous forme de lingots. Le Gallium (62,2 kg), pratiquement exempt de Mg, est recyclé dans la chambre I de réduction des halogénures, comme décrit auparavant.

25
30

Les vapeurs qui s'échappent de la chambre I de réduction des halogénures sont constituées de 23,0 kg de GaCl et de 0,1 kg de Mg. Dans le condenseur II, elles sont refroidies à une température de 700°K, ce qui se traduit par une inversion de la réaction de réduction, c'est-à-dire qu'une partie du GaCl est réduite par le Mg à l'état de Ga :

35



et qu'une partie des vapeurs de GaCl (22,7 kg) reste inutilisée.

5 A 700°K, les tensions de vapeur de $\text{MgCl}_2(\text{s})$ et de $\text{Ga}(\text{l})$ sont pratiquement nulles. Les 0,2 kg de $\text{MgCl}_2(\text{s})$ et 0,2 kg de $\text{Ga}(\text{l})$ sont, venant du condenseur II, recyclés à l'avant de la chambre I de réduction des halogénures, alors que les vapeurs de GaCl (22,7 kg) inutilisées sont envoyées dans le condenseur III où, par refroidissement à une température de 400°K, 10 elles sont condensées en GaCl solide. Etant donné qu'à 400°K, la tension de vapeur du chlorure de gallium solide n'est que de 0,002 torr et que cette pression reste constante par suite de la condensation de GaCl , la réaction de réduction peut se dérouler, sans empêchement, dans la chambre I de réduction 15 des halogénures où la pression résultant de la réaction est de 0,02 torr.

Le GaCl solide (22,7 kg), chauffé dans un récipient clos (non représenté sur la figure) à une température de 800°K, fond 20 et produit une tension de vapeur de 2,37 bar. La masse fondue que l'on transporte dans la chambre IV de combustion est brûlée à l'air à une température de 930°K et ce, comme pour le mazout, à l'aide d'un brûleur à mazout. Les fumées qui se dégagent, composées de Ga_2O_3 solide, de Cl_2 et de N_2 sont 25 dirigées vers l'installation V de séparation.

Dans l'installation V de séparation, les fumées sont débarrassées des poussières de Ga_2O_3 , le chlore est séparé de l'azote et récupéré comme sous-produit et N_2 est évacué dans 30 l'atmosphère.

Dans la chambre VI de réduction des oxydes, à une température de 1.150°K, les poussières de Ga_2O_3 sont réduites, par du gaz naturel, à l'état de gallium; pendant la réaction, il se 35 dégage également un gaz combustible au pouvoir calorifique élevé et constitué de CO et de H_2 et, en faible quantité, de CO_2 et de H_2O . Le gallium (15,1 kg) est recyclé à l'avant de la chambre I de réduction des halogénures.

Pour refroidir les produits contenus dans les condenseurs II, III et VIII et dans la chambre IV de combustion, on utilise, comme agent refroidisseur, l'air qui alors se réchauffe et sert ensuite d'agent de combustion pour la combustion du gaz résultant de la réduction de l'oxyde. La chaleur dégagée lors de cette combustion est utilisée comme source de chaleur dans la chambre I de réduction des halogénures pour la fusion du GaCl solide provenant du condenseur III, dans la chambre VI de réduction des oxydes et dans la chambre VII de fractionnement.

Exemple 2

Figure 3, on a représenté, de manière schématique, la production continue du magnésium, dans le cas où le gallium est employé en quantité telle qu'il puisse à la fois réduire le MgCl_2 et dissoudre la totalité du Mg formé. La vapeur s'échappant de la chambre I de réduction des halogénures n'est donc constituée que de monochlorure de gallium pur.

Comme dans l'exemple I, on introduit de nouveau, à l'avant de la chambre I de réduction des halogénures, 10,3 kg de MgCl_2 mais, cette fois-ci, à l'état fondu.

Le MgCl_2 (1) provient d'un récipient fermé dans lequel on obtient, à une température de 1.000°K , de l'aluminium liquide en réduisant, de manière continue, du chlorure d'aluminium (AlCl_3) par du Mg (1). Le gallium (62,2 kg) sortant de la chambre VI de fractionnement et, pour ainsi dire, exempt de Mg, est introduit dans la partie centrale de la chambre I de réduction des halogénures et le gallium absolument pur sortant de la chambre V de réduction des oxydes (15,1 kg) est introduit à l'arrière de la chambre I de réduction des halogénures.

A une température de réduction de 1.500°K , il se forme, d'une part, une solution liquide de 2,6 kg de Mg dans 62,2 kg de gallium et, d'autre part, 22,7 kg de vapeur de GaCl à l'état pur. Dans la chambre VI de fractionnement, à une température de 1.500°K , le Mg (2,6 kg) contenu dans la solution de Ga-Mg

est distillé puis condensé sous forme de Mg liquide dans le condenseur VII, à une température de 950°K, pour être ensuite utilisé pour la réduction du chlorure d'aluminium (AlCl_3) à l'état de Al liquide.

5

A l'intérieur de la chambre I de réduction des halogénures, à une température de 1.500°K, la pression résultant de la réaction est de 0,383 bar. Cette pression est égale à la tension de vapeur du GaCl liquide à 694°K. La vapeur de GaCl qui s'échappe de la chambre I de réduction des halogénures sera donc, à une température de 690°K, condensée dans le condenseur II, en GaCl liquide qui, à cette température, a une tension de vapeur de 0,360 bar. Dans la chambre III de combustion, le GaCl liquide est brûlé en présence d'air à une température de 900°K. Les fumées qui se dégagent, constituées de poussières de $\text{Ga}_2\text{O}_3(\text{s})$, de Cl_2 et de N_2 , sont dirigées dans l'installation IV de séparation. Les fumées y sont débarrassées des poussières de Ga_2O_3 , le chlore est séparé de l'azote et récupéré comme sous-produit et l'azote est évacué dans l'atmosphère.

20

Dans la chambre V de réduction des oxydes, à une température de 1.100°K, on réduit les poussières de Ga_2O_3 , par du coke de pétrole purifié à l'état de Ga (15,1 kg); pendant la réaction, il se dégage également un gaz combustible de grande qualité constitué de CO (99,8 vol%) et de CO_2 (0,2 vol%). Le gallium est recyclé à l'arrière de la chambre I de réduction des halogénures.

25

L'air servant d'agent refroidisseur et provenant des condenseurs II et VII et de la chambre III de combustion est brûlé avec le gaz provenant de la chambre V de réduction des oxydes et la chaleur ainsi dégagée (gaz de combustion surchauffés) est utilisée dans la chambre I de réduction des halogénures, dans la chambre V de réduction des oxydes et dans la chambre VI de fractionnement.

30

35

Exemple 3

Le processus est analogue à celui décrit dans l'exemple 2. A une température de 1.600°K, on extrait, à l'aide d'indium liquide qui est à la fois métal de réduction et agent de dissolution, le sodium contenu dans du chlorure de sodium. Le point de fusion de l'indium est de 430°K (157°C) et son point d'ébullition de 2.346°K (2.073°C).

Conformément à l'équation de la réaction ci-dessous

$$\text{NaBr(l)} + \text{In(l)} = \overline{\text{Na}}(\text{l}) + \text{InBr(g)}$$

le bromure de sodium est réduit par l'indium liquide à l'état de sodium qui se dissout, au moment même de sa libération, dans l'excès d'indium. Dans la chambre de réduction des halogénures, la pression résultant de la réaction est de 0,3 bar. Dans la solution de In-Na le pourcentage en poids de Na est de 0,41%. La chambre de réduction des halogénures est refroidie à une température de 1.200°K; à l'aide d'une pompe à vide, on y diminue la pression jusqu'à 10^{-6} torr; le sodium est séparé par distillation et les vapeurs de sodium s'échappant sont condensées à une température de 373°K si bien que le sodium est extrait à l'état liquide. A la fin du processus de distillation, les traces du sodium encore contenu dans l'indium ne peuvent être décelées qu'à l'aide de la spectro-analyse.

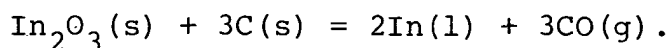
Les vapeurs de InBr exemptes de Na s'échappant de la chambre de réduction des halogénures sont condensées à 900°K et oxydées en présence d'oxygène dans une chambre de combustion dont l'enceinte, à double paroi de cuivre, est refroidie à l'eau; les fumées qui se dégagent sont composées de In_2O_3 et de Cl_2

$$2\text{InBr(l)} + 1,5 \text{O}_2(\text{g}) = \text{In}_2\text{O}_3(\text{s}) + \text{Br}_2(\text{g}).$$

Les fumées sortant du four de combustion sont dirigées sur un filtre d'alumine poreux où les vapeurs de Br_2 sont séparées des poussières de In_2O_3 ; par refroidissement à une température de 266°K, les vapeurs de brome sont condensées et on obtient du brome liquide.

Les poussières de In_2O_3 sont mélangées à du noir de fumée pur, le mélange étant comprimé sous forme de tablettes et porté à une température de 1.020°K . Il se dégage un mélange gazeux constitué de CO (99,7 vol%) et de CO_2 (0,3 vol%); le reste

5 est de l'indium liquide pur :

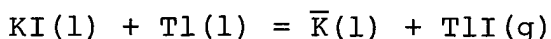


Exemple 4

A une température de 1.600°K , on extrait, à l'aide de thallium liquide qui est à la fois métal de réduction et agent

10 de dissolution, le potassium contenu dans de l'iodure de potassium. Le point de fusion du thallium est de 577°K (304°C) et son point d'ébullition de 1.746°K (1.473°C).

15 Conformément à l'équation de la réaction ci-dessous :



l'iodure de potassium est réduit par le thallium liquide à l'état de potassium qui se dissout, au moment même de sa libération, dans l'excès de thallium. Dans la chambre de réduction des halogénures, pendant la réaction, la pression est

20 de 0,14 bar. Dans la solution de Tl-K obtenue, le pourcentage en poids de K est de 0,3%; le potassium est extrait de la solution par distillation à une température de 1.400°K et sous une pression de 10^{-4} torr; les vapeurs de potassium sont ensuite condensées à une température de 400°K .

25

Les vapeurs de TlI qui s'échappent de la chambre de réduction des halogénures sont condensées à une température de 745°K et on obtient de l'iodure de thallium à l'état liquide.

Revendications.

1.- Procédé de préparation de métaux alcalins et alcalino-
terreux et de leurs mélanges par réduction de leurs halogé-
nures par des métaux de réduction caractérisé en ce que

a) un halogénure au minimum est mis en présence d'un métal
de réduction - le gallium, l'indium le thallium ou un
mélange de ceux-ci, dans une chambre de réduction, à une
température inférieure au point d'ébullition du métal de
réduction et sous une tension de vapeur inférieure ou au
maximum égale à la pression résultant de la réaction qui
conduit à la formation du métal sous sa forme élémentaire
et d'un monohalogénure du métal de réduction, et que la
quantité du métal de réduction utilisé est calculée de
manière à ce qu'elle suffise pour la réduction des halogé-
nures et aussi pour la dissolution au moins d'une partie
du métal libéré.

b) la vapeur libérée au cours de la réaction de réduction
est extraite de la masse fondue constituée du métal et du
métal de réduction et évacuée de la chambre de réduction et
c) le métal est extrait de la masse fondue constituée du mé-
tal et du métal de réduction par distillation dans une
chambre de fractionnement, puis évacué pour être condensé
et recueilli à l'état liquide ou solide.

2.- Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que
l'halogénure et la vapeur libérée au début de la réaction se
déplacent à contre-courant par rapport au métal de réduction.

3.- Procédé selon les revendications 1 et 2, caractérisé en
ce qu'on refroidit la vapeur sortant de la chambre de réduc-
tion, qu'après séparation du métal de réduction condensé et
de l'halogénure de départ, on oxyde le monohalogénure gazeux
du métal de réduction au moyen d'oxygène ou d'un gaz contenant
de l'oxygène afin d'obtenir l'halogène et l'oxyde solide du
métal de réduction, et que, après avoir séparé l'oxyde du mé-
tal de réduction, on le réduit, par du carbone ou un autre
agent de réduction contenant du carbone, à l'état de métal

de réduction que l'on réintroduit dans la chambre de réduction où il sera utilisé pour la réduction des halogénures.

4.- Procédé selon les revendications 1, 2 et 3, caractérisé en ce que le monohalogénure du métal de réduction sortant de la chambre de réduction est transformé, par diminution de la température et/ou augmentation de la pression, en métal de réduction à l'état élémentaire et en trihalogénure du métal de réduction, le métal de réduction étant séparé de son trihalogénure et réintroduit dans la chambre de réduction, le trihalogénure du métal de réduction étant transformé, en présence d'oxygène ou de gaz contenant de l'oxygène, en un mélange constitué de l'halogène et de l'oxyde solide du métal de réduction, l'oxyde du métal de réduction étant séparé et réduit à l'état de métal de réduction en présence de carbone ou de substances contenant du carbone et le métal de réduction ainsi obtenu étant recyclé dans la chambre de réduction où il est utilisé pour la réduction de l'halogénure.

5.- Procédé selon les revendications 1, 2 et 3, caractérisé en ce que le monohalogénure gazeux du métal de réduction est conduit dans des condenseurs reliés à la chambre de réduction pour y être refroidi et condensé de manière à ce que la tension de vapeur des condensats liquides ou solides soient au maximum égale à la pression résultant de la réaction dans la chambre de réduction.

6.- Procédé chimique de préparation de métaux alcalins et alcalino-terreux, substantiellement tel que décrit précédemment.

p.pon de : Gerhard HOLLAND.
Anvers le 26 septembre 1983.

p.pon de : Bureau des Brevets et des
Marques M.F.J. Bockstael S.A.



Fig. 1

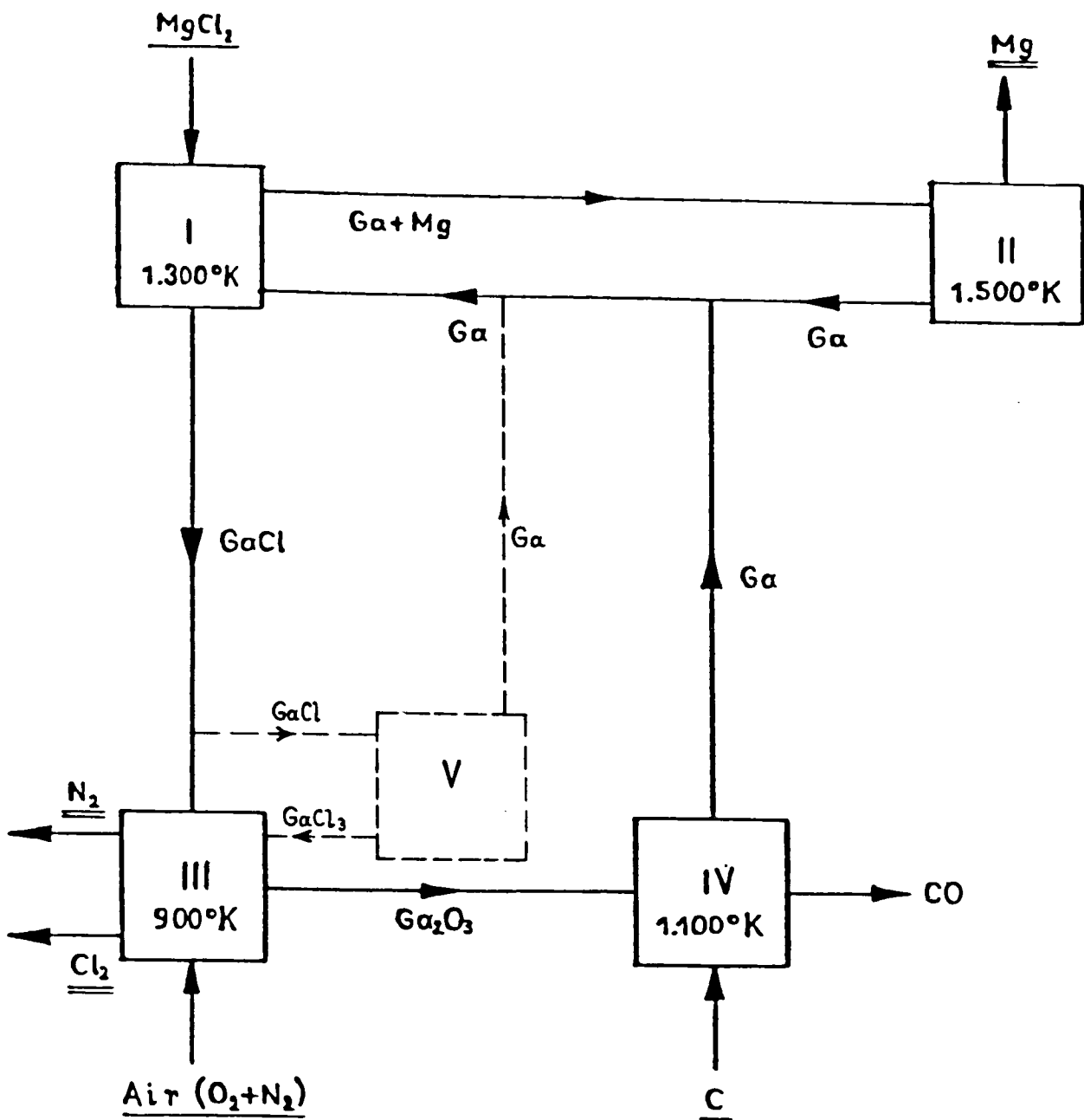


Fig. 2

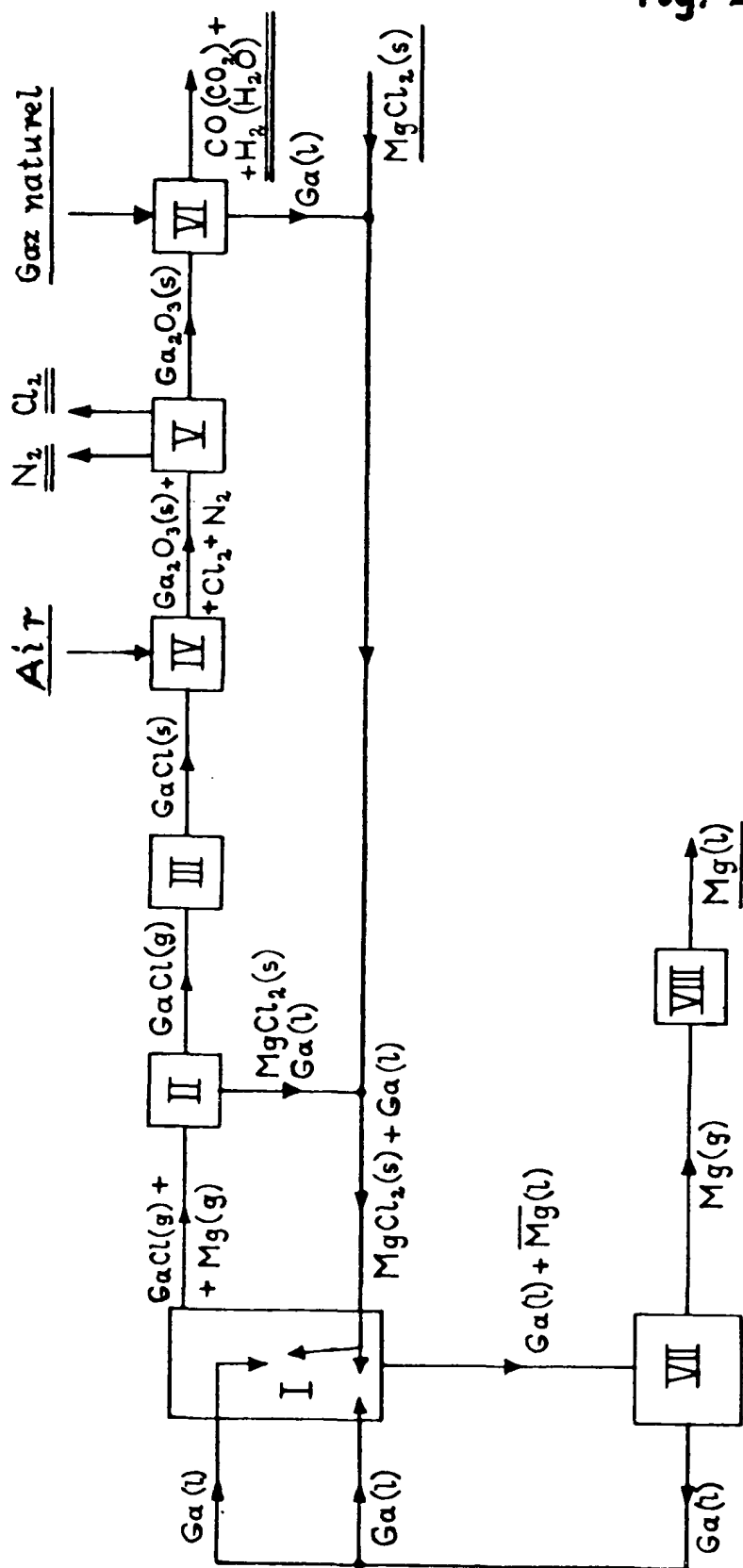


Fig. 3

