

80045

GRAND-DUCHÉ DE LUXEMBOURG

Brevet N° .....  
 du 27 juillet 1978  
 Titre délivré: .....

14 FEB. 1980



Monsieur le Ministre  
 de l'Économie Nationale et des Classes Moyennes  
 Service de la Propriété Industrielle  
 LUXEMBOURG

## Demande de Brevet d'Invention

### I. Requête

La société dite: PRODUITS CHIMIQUES UGINE KUHMANN, 25 (1)  
boulevard de l'Amiral Bruix, à 75116 PARIS, France, représen-  
tée par Monsieur Jacques de Muyser, agissant en qualité de (2)  
mandataire

dépose ce vingt-sept juillet 1900 soixante-dix-huit (3)  
 à 15 heures, au Ministère de l'Économie Nationale et des Classes Moyennes, à Luxembourg:

1. la présente requête pour l'obtention d'un brevet d'invention concernant:  
"Procédé industriel de fabrication en continu de zéolithe A". (4)

déclare, en assumant la responsabilité de cette déclaration, que l(es) inventeur(s) est (sont):  
Jean DEABRIGES, Résidence Sainte Victoire, Avenue Lucien (5)  
Gautier, à 13100 AIX EN PROVENCE, France

2. la délégation de pouvoir, datée de PARIS le 5 juin 1978  
 3. la description en langue française de l'invention en deux exemplaires;  
 4. 2 planches de dessin, en deux exemplaires;  
 5. la quittance des taxes versées au Bureau de l'Enregistrement à Luxembourg,

le 27 juillet 1978  
revendique pour la susdite demande de brevet la priorité d'une (des) demande(s) de  
 (6) brevet déposée(s) en (7) France  
 le 29 juillet 1977 (No. 77 23373) (8)

au nom de la déposante (9)  
élit domicile pour lui (elle) et, si désigné, pour son mandataire, à Luxembourg  
35, bld. Royal (10)

solicite la délivrance d'un brevet d'invention pour l'objet décrit et représenté dans les annexes  
 susmentionnées, — avec ajournement de cette délivrance à 18 mois.

Le mandataire

### II. Procès-verbal de Dépôt

La susdite demande de brevet d'invention a été déposée au Ministère de l'Économie Nationale  
 et des Classes Moyennes, Service de la Propriété Industrielle à Luxembourg, en date du:

27 juillet 1978

à 15 heures

Pr. le Ministre  
 de l'Économie Nationale et des Classes Moyennes,  
 p. d.



A 68007

(1) Nom, prénom, firme, adresse — (2) s'il y a lieu représenté par ... agissant en qualité de mandataire — (3) date de  
 dépôt en toutes lettres — (4) titre de l'invention — (5) noms et adresses — (6) brevet, certificat d'addition, modèle d'utilité  
 — (7) pays — (8) date — (9) déposant originaire — (10) adresse — (11) 6, 12 ou 18 mois.

**REVENDEICATION DE LA PRIORITE**

de la demande de brevet / *du / m b d e / d' u i l l e t*

En FRANCE

Du 29 JUILLET 1977



**Mémoire Descriptif**

déposé à l'appui d'une demande de

**BREVET D'INVENTION**

au

**Luxembourg**

au nom de: PRODUITS CHIMIQUES UGINE KUHMANN

pour: "Procédé industriel de fabrication en continu de zéolith



"Procédé industriel de fabrication en continu de zéolithe A"

Inventeur : Jean DEABRIGES.

La présente invention concerne une préparation industrielle en continu de zéolithe.

5 Les applications des zéolithes sont basées sur leurs propriétés bien connues d'échangeurs cationiques, décrites par exemple dans le "Comprehensive treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry" de J.W. MELLOR, vol. VI, part. 2, Longman Editors, 1925, pp. 575-579 : traitement des eaux, et en particulier incorporation  
10 dans la composition des lessives pour la "séquestration" du calcium dans les eaux de lavage.

La plus utilisée des zéolithes est la zéolithe A, de formule  $\text{Na}_2\text{O}, \text{Al}_2\text{O}_3, 2 \text{SiO}_2, x \text{H}_2\text{O}$ , où  $x$  peut varier de 1 à 8 suivant les conditions de séchage du produit, les produits les plus utilisés  
15 correspondant à  $x = 4$  à 5.

Pour les applications citées, la structure et la maille cristallographiques ne sont pas les seuls critères à prendre en considération.

20 Pour favoriser les capacités d'échange de  $\text{Ca}^{++}$  et la sélectivité de la zéolithe, celle-ci doit être la plus pure possible et par conséquent être bien cristallisée, toute impureté pouvant être soit inactive, soit moins sélective.

25 La sélectivité de l'échange  $\text{Na}^+$  par  $\text{Ca}^{++}$  est aussi améliorée par l'utilisation de grains de zéolithe constitués par l'agglomération de cristaux tels que le diamètre des pores soit très peu supérieur au diamètre de l'ion  $\text{Ca}^{++}$  entouré de sa sphère de molécules d'eau coordonnées.

30 Enfin, lorsque cette zéolithe est incorporée dans une lessive, il est essentiel que la répartition granulométrique soit resserrée autour d'un diamètre médian de 2 à 3 microns, suffisamment faible pour éviter les rétentions du produit dans les fibres du textile, mais suffisant pour permettre une séparation aisée solide/liquide lors de la fabrication.

La synthèse et les propriétés d'échange d'ions des zéolites synthétiques et en particulier de la zéolithe A sont bien connues depuis de nombreuses années (voir à ce sujet "Ion Exchange" de Friedrich Helfferich, 1962, Mc Graw-Hill Book Company, Chapitre 2, pages 10-16).

Les procédés de synthèse sont tous réalisés en discontinu par mélange des éléments Si, Al et Na apportés sous des formes diverses, formant ainsi un gel de silicoaluminate qui précipite. Ce gel est ensuite cristallisé en zéolithe A par mûrissement dans la liqueur-mère contenant une quantité de soude libre et d'alumine soluble compatible avec le type de zéolithe obtenu. Tels sont les procédés décrits par exemple dans les brevets US. 2.841.471 et 2.847.280 le BF. 1.404.467 et la DAS 2.517.218.

Ces précipitations en discontinu entraînent des variations importantes des teneurs en  $Na_2O$ ,  $Al_2O_3$  et  $SiO_2$  de la liqueur issue du mélange. Il en résulte une hétérogénéité importante du produit obtenu du point de vue granulométrie, cristallinité et sélectivité d'échange (grosseur des pores).

D'autre part, dans tous les procédés décrits on rejette la liqueur-mère de cristallisation contenant encore des quantités non négligeables de soude et d'alumine, ce qui implique une consommation de matières premières et une pollution importantes.

La demanderesse a mis au point un procédé continu de préparation de zéolithe A qui pallie à ces difficultés.

Ce procédé est un procédé de précipitation et de cristallisation homogènes opérant en continu, qui seul permet d'obtenir une qualité de zéolithe A homogène et constante.

Les différentes étapes de ce procédé sont indiquées dans la planche I.

1.- L'étape essentielle est la précipitation et la cristallisation de la zéolithe A qui a lieu en continu, en C. Elle consiste à mélanger en continu une solution  $L_1$  de silicate de sodium à une solution  $L_2$  d'aluminate de sodium, à une température comprise entre 40°C et 90°C.

Etant donné que le procédé est continu et opère par recyclage,  $L_1$  et  $L_2$  seront précisées ultérieurement.

De la réalisation de ce mélange en continu dépend la qualité du produit obtenu.

En effet, ce mélange doit être effectué rapidement et être d'une efficacité telle qu'il n'y ait à aucun moment un excès localisé de silice par rapport à l'alumine (on doit avoir nombre de moles  $Al_2O_3 \geq 2$  moles  $SiO_2$ ). Un tel excès de silice, même momentanément, entraînerait une dégradation de la qualité du produit en amorçant la précipitation et la cristallisation d'un silicoaluminate autre que la zéolithe A.

Le mélange est réalisé dans un réacteur schématisé sur la planche II. L'apport des deux solutions réactionnelles, dont les débits sont régulés, a lieu dans la zone de forte aspiration créée par une turbine. L'action de cette turbine est encore augmentée si on place celle-ci dans une soucoupe fixe ou tournant en même temps qu'elle.

Cette soucoupe est constituée par deux plateaux dont la concavité est dirigée vers la turbine. Ces deux plateaux cloisonnent un volume dans lequel sont injectées ou aspirées les deux solutions réactionnelles.

Le procédé mis au point par la demanderesse présente une grande souplesse d'utilisation : en effet, il est possible de calculer le volume du réacteur en fonction de la granulométrie souhaitée pour le produit final. Une augmentation du volume du réacteur entraîne une augmentation du temps de séjour de la suspension de silicoaluminate constamment nourrie en silice et alumine et aboutit ainsi à un grossissement du produit.

Pour améliorer encore l'homogénéité de la granulométrie on peut placer en série plusieurs réacteurs tels que décrits plus haut.

2.- Le ou les réacteurs sont suivis de bacs cristallisoirs, non indiqués sur le schéma, qui sont agités et maintenus à une température constante dans une gamme allant de 75 à 100°C. Le temps de séjour doit être tel que la cristallinité souhaitée soit obtenue.

La concentration en soude de la liqueur après précipitation, dans laquelle est réalisée cette cristallisation, ne doit pas dépasser 135 g/l de NaOH, pour éviter la cristallisation des silicoaluminates du type feldspathoïd inactifs, mais doit être supérieure à 26 g/l de NaOH afin que la vitesse de cristallisation de la zéolithe A soit compatible avec une réalisation industrielle.

Le transfert de bac à bac est réalisé en prélevant la suspension au fond des bacs, par tout moyen approprié, de manière à extraire préférentiellement les particules les plus denses, donc les plus grosses, et à maintenir ainsi l'homogénéité de la production.

3.- La suspension constituée par la liqueur précédemment décrite et la zéolithe A cristallisée arrive en D où a lieu la séparation solide/liquide par tout moyen approprié (par exemple décantation, filtration, etc...).

Le solide est lavé par de l'eau, puis séché. Les eaux de lavage sont récupérées et mélangées à la liqueur séparée du solide, ce qui constitue la liqueur L<sub>3</sub>.

Les conditions de réalisation du mélange effectué en C permettent d'introduire un excès très faible d'alumine par rapport à la silice, de façon à avoir dans le mélange résultant un rapport molaire Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> aux environs de 0,54. Il en résulte que la liqueur L<sub>3</sub> séparée en D de la zéolithe A précipitée et cristallisée, a une teneur résiduelle en alumine suffisamment faible (2 à 10 g/l d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) pour être aisément resaturée en E et B, et recyclée en continu en C.

4.- En E, la liqueur L<sub>3</sub>, diluée en D par les eaux de lavage, est concentrée par évaporation. On introduit également en E la soude nécessaire pour compenser celle qui a été utilisée pour la formation de la zéolithe A. La liqueur L<sub>4</sub> ainsi obtenue contient :

- 90 à 120 g/l de NaOH
- 2 à 12 g/l de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>
- 0,3 à 0,8 g/l de SiO<sub>2</sub>

5.- La liqueur L<sub>4</sub> est amenée en B où elle est mélangée à de l'alumine sous forme d'hydrargillite en quantité suffisante pour compenser la perte d'alumine précipitée dans la zéolithe A.

*L*

L'alumine ajoutée est solubilisée dans une série de bacs agités et maintenus à une température comprise entre 90 et 120°C, à la pression atmosphérique. C'est la composition de la liqueur  $L_4$  résultant des opérations effectuées en C, D et E qui permet d'opé-

rer à la pression atmosphérique.

Un avantage important du procédé est d'avoir dans les diverses liqueurs  $L_2$ ,  $L_3$  et  $L_4$  des teneurs en silice telles qu'il n'y a ni en E, ni en B, de précipitation de la silice sous forme de silicoaluminate.

6.- La liqueur  $L_2$  sortant de B est recyclée en C. Elle a la composition suivante :

80 à 110 g/l de NaOH

50 à 65 g/l de  $Al_2O_3$

0,2 à 0,7 g/l de  $SiO_2$

7.- La solution  $L_1$  de silicate de sodium est préparée en A à partir de matières premières silice et soude variables suivant les critères économiques, soit lessives de silicate de sodium industrielles, soit silice contenue dans des sables et soude, soit soude et gel de silice récupéré d'acide fluosilicique résidu d'un atelier de fabrication de fluorure d'aluminium ou d'acide fluorhydrique, ou du traitement des gaz dégagés lors du traitement des phosphates naturels. On peut également utiliser des solutions sodiques de silice provenant d'un atelier de dessilication des bauxites avant traitement dans les usines de fabrication d'alumine, les teneurs en silice étant comprises entre 15 et 40 g/l et les teneurs en soude variant de 65 à 155 g/l.

La solution  $L_1$  doit contenir une quantité minimale de soude de façon que la liqueur  $L_4$  ait une teneur en soude telle que la solubilisation de l'alumine en B s'effectue facilement. Il faut pour cela que le rapport molaire  $SiO_2/Na_2O$  dans la liqueur  $L_1$  soit supérieur ou égal à 2,8.

Le domaine de concentration de  $L_1$  est en général le suivant :

NaOH : 45 à 105 g/l

$SiO_2$  : 120 à 350 g/l

Cependant, la souplesse du procédé permet comme variante de faire également réagir en C en continu, directement sur du gel de silice, une solution d'aluminate de sodium recyclée ou provenant d'une usine de fabrication d'alumine, la totalité de la soude nécessaire à cette réaction étant apportée par la solution d'aluminate, qui contient entre 25 et 140g/l de NaOH.

La zéolithe A produite par le procédé décrit ci-dessus possède les caractéristiques suivantes :

- Répartition granulométrique resserrée, 90 % des grains se situant dans une plage de 4 µ pour un diamètre médian compris entre 1 et 10 µ ajustable en fonction de l'utilisation prévue.
- Capacité d'échange d'ions supérieure à 85 mg Ca<sup>++</sup>/g de produit sec.

La zéolithe A ainsi obtenue convient particulièrement à l'utilisation dans les lessives pour adoucir les eaux calcaires.

Les exemples suivants illustrent l'invention sans toutefois la limiter.

- EXEMPLE 1

Une solution L<sub>1</sub> de silicate de sodium est préparée à partir de 542 kg de silicate de sodium contenu dans 1.360 kg de lessive industrielle et d'un appoint d'eau de 1,36 m<sup>3</sup>.

Cette solution L<sub>1</sub> contient :

SiO <sub>2</sub>	.....	329 kg
Na <sub>2</sub> O	.....	113 "
H <sub>2</sub> O	.....	2.278 "

Elle est mélangée en C avec une liqueur L<sub>2</sub> recyclée dont la préparation sera décrite ci-après.

Cette liqueur L<sub>2</sub> d'aluminate de sodium contient :

SiO <sub>2</sub>	.....	3 kg
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	.....	330 "
Na <sub>2</sub> O	.....	480 "
H <sub>2</sub> O	.....	5.700 "

La précipitation et la cristallisation sont réalisées dans les conditions de la description, à la température de 90°C et avec un temps de séjour total de 6 heures.



Le solide cristallisé et la liqueur résultante sont séparés par filtration en D.

Le solide est lavé sur le filtre avec 1.500 kg d'eau puis séché en continu dans un séchoir à vis.

5 On obtient ainsi 1.000 kg de zéolithe A cristallisée contenant :

SiO <sub>2</sub>	.....	329 kg
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	.....	279 "
Na <sub>2</sub> O	.....	170 "
H <sub>2</sub> O	.....	222 "

10

95 % des grains de zéolithe obtenus ont un diamètre compris entre 1 et 5 μ.

La capacité d'échange est de 105 mg Ca/g de produit.

15

La liqueur L<sub>3</sub> mélange de la liqueur séparée de la zéolithe A et de l'eau ayant lavé cette zéolithe A contient :

SiO <sub>2</sub>	.....	3 kg
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	.....	51 "
Na <sub>2</sub> O	.....	423 "
H <sub>2</sub> O	.....	8.500 "

20

Cette liqueur est concentrée par évaporation, puis 57 kg de soude (exprimée en Na<sub>2</sub>O) lui sont ajoutés pour compenser une partie de la soude précipitée dans la zéolithe A.

On obtient ainsi une liqueur L<sub>4</sub> qui contient :

SiO <sub>2</sub>	.....	3 kg
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	.....	51 "
Na <sub>2</sub> O	.....	480 "
H <sub>2</sub> O	.....	5.550 "

25

Dans cette liqueur L<sub>4</sub> sont solubilisés en B 279 kg d'alumine (exprimé en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) contenus dans 516 kg d'hydrargillite humide.

30

Cette solubilisation est faite à 100°-102°C avec un temps de séjour de 1 heure.

La liqueur L<sub>2</sub> recyclée en C et utilisée ci-dessus est ainsi obtenue.

- EXEMPLE 2

35

Dans cet exemple, la matière première apportant la quantité nécessaire de silice est une matière première de coût très

faible car provenant d'une récupération de fabrication.

5 Cette matière première siliceuse est un gel de silice, ex  $H_2SiF_6$ , résidu d'un atelier de fabrication de fluorure d'aluminium ou d'un atelier de traitement des phosphates naturels en vue de la préparation de phosphates ou d'acide phosphorique.

La solution  $L_1$  de silicate de sodium est donc préparée en traitant 1.180 kg de gel de silice contenant 329 kg de silice (exprimée en  $SiO_2$ ) par 265 kg d'une lessive de soude contenant 113 kg de soude (exprimée en  $Na_2O$ ) à 85 °C pendant 60 minutes.

10 Une dilution par de l'eau est ensuite effectuée pour obtenir 2,4 m3 de solution  $L_1$  qui contient :

$SiO_2$	.....	329 kg
$Na_2O$	.....	113 "
$H_2O$	.....	2.300 "

15 Cette solution  $L_1$  est mélangée en C avec la même liqueur  $L_2$  recyclée que celle de l'exemple 1.

Cette liqueur  $L_2$  d'aluminate de sodium contient :

$SiO_2$	.....	3 kg
$Al_2O_3$	.....	330 "
$Na_2O$	.....	480 "
$H_2O$	.....	5.700 "

20 La précipitation, la cristallisation de la zéolithe A puis la filtration, le lavage et le séchage de celle-ci sont réalisés dans les conditions décrites dans l'exemple 1.

25 Ainsi, sont obtenus 1.000 kg de zéolithe A cristallisée contenant :

$SiO_2$	.....	329 kg
$Al_2O_3$	.....	279 "
$Na_2O$	.....	170 "
$H_2O$	.....	222 "

30 95 % des grains obtenus ont un diamètre compris entre 1 et 5  $\mu$ .

La capacité d'échange est de 102 mg Ca/g de produit.

A

- EXEMPLE 3

Dans cet exemple, la matière première siliceuse est une lessive industrielle de silicate de Na qui permet la préparation, comme dans l'exemple 1, d'une solution L<sub>1</sub> contenant :

5	SiO <sub>2</sub> .....	329 kg
	Na <sub>2</sub> O .....	113 "
	H <sub>2</sub> O .....	2.278 "

L'alumine est introduite sous la forme d'une liqueur d'aluminate de sodium prélevée dans une usine de production d'alumine.

Cette liqueur d'aluminate de sodium industrielle constitue la liqueur L<sub>2</sub> dans le schéma du procédé.

6 m3 sont prélevés qui contiennent :

15	SiO <sub>2</sub> .....	2 kg
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	450 "
	Na <sub>2</sub> O .....	480 "

Les liqueurs L<sub>1</sub> et L<sub>2</sub> préalablement chauffées à 90°C, sont mélangées en C suivant la technique de la description. Il y a précipitation de silicoaluminate de sodium amorphe, gel qui est cristallisé au contact de la liqueur-mère à 95°C pendant 3 heures.

Le solide cristallisé est filtré, puis lavé avec 1.200 kg d'eau chaude. Il est ensuite séché en continu dans un séchoir à vis.

1.000 kg de zéolithe A sont ainsi obtenus qui contiennent:

25	SiO <sub>2</sub> .....	329 kg
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	279 "
	Na <sub>2</sub> O .....	170 "
	H <sub>2</sub> O .....	222 "

95 % des grains de zéolithe A obtenus ont un diamètre compris entre 1 et 6 µ.

La capacité d'échange est de 99 mg Ca/g de produit.

La liqueur L<sub>3</sub>, mélange de la liqueur-mère et de l'eau ayant lavée la zéolithe cristallisée, contient :

35	SiO <sub>2</sub> .....	2 kg
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	171 "
	Na <sub>2</sub> O .....	423 "
	H <sub>2</sub> O .....	3.300 "

Cette liqueur est réutilisée dans l'usine de production d'alumine où elle est renvoyée.



## REVENDEICATIONS

- 1.- Procédé de préparation en continu de zéolithe A de qualité constante et homogène, consistant à mélanger une solution de silicate de sodium et une solution d'aluminate de sodium, caractérisé par le mélange instantané et en continu de ces deux solutions.
- 2.- Procédé selon la revendication 1 où la liqueur-mère contenant une faible teneur en alumine est recyclée après avoir été concentrée par évaporation, puis chargée avec des quantités de soude et d'alumine compensant la soude et l'alumine précipitées lors de la formation de la zéolithe A.
- 3.- Procédé selon la revendication 1 où la solution d'aluminate est prélevée dans une usine de production d'alumine et renvoyée dans celle-ci après utilisation.
- 4.- Procédé selon les revendications 1 et 2 où la solution d'aluminate de sodium est saturée en alumine à la pression atmosphérique.
- 5.- Procédé selon les revendications 1 et 2 où la solution de silicate de sodium est préparée à partir de lessives industrielles de silicate de sodium.
- 6.- Procédé selon les revendications 1 et 2 où la solution de silicate de sodium est préparée à partir de soude et de silice contenue dans des sables.
- 7.- Procédé selon les revendications 1 et 2 où la solution de silicate de sodium est préparée à partir de soude et de gel de silice récupéré d'acide fluosilicique.
- 8.- Procédé selon les revendications 1 et 2 où la solution de silicate de sodium est préparée à partir de solutions sodiques de silice provenant d'un atelier de dessilication des bauxites.
- 9.- Procédé selon la revendication 1 où la solution de silicate de sodium contient une quantité de soude telle que le rapport molaire  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  est égal ou supérieur à 2,8.

10.- Zéolithe A préparée par le procédé de la revendication 1 et ayant une répartition granulométrique resserrée, 90 % des grains se situant dans une plage de 2 à 5  $\mu$ .

A handwritten signature or scribble consisting of several overlapping, wavy lines.

FIG.1

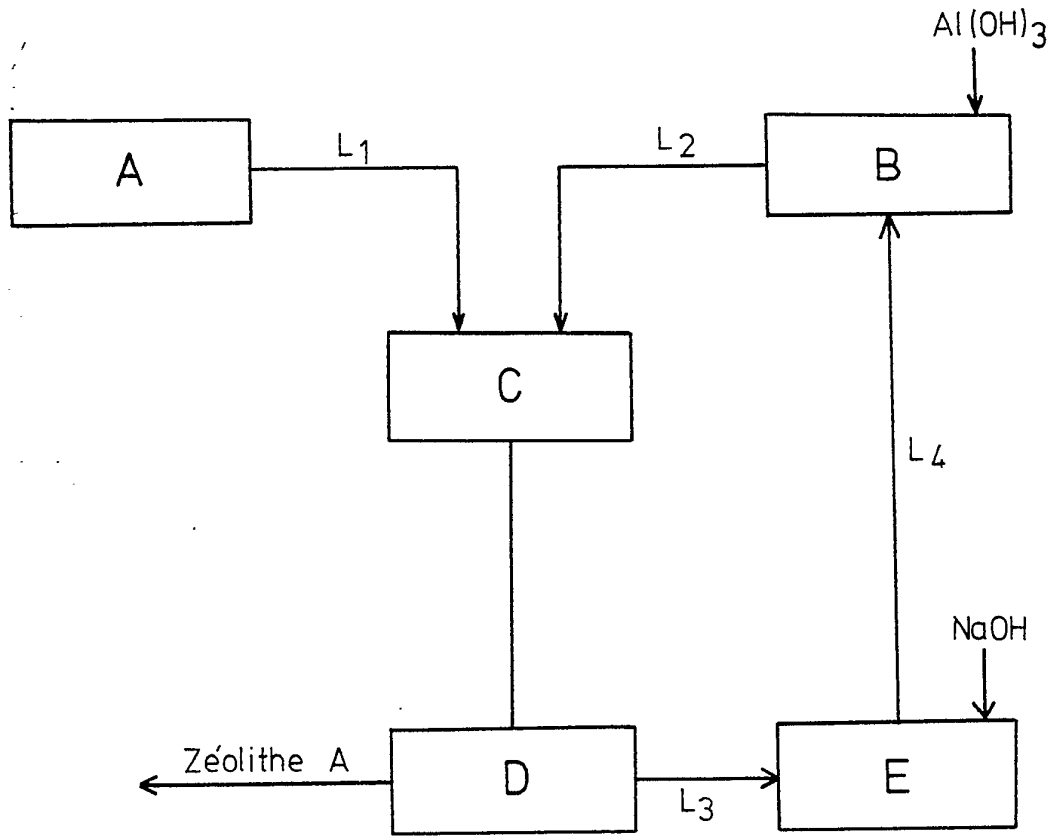


FIG.2

