



MINISTRE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

N° 897.238

Classif. Internat.:

C O 1 F

Mis en lecture le:

09-01-1984

LE Ministre des Affaires Economiques,

*Vu la loi du 24 mai 1854 sur les brevets d'invention;**Vu la Convention d'Union pour la Protection de la Propriété Industrielle;**Vu le procès-verbal dressé le 7 juillet 19 83 à 11h. 15*

au Service de la Propriété industrielle;

ARRÊTE :

Article 1. - Il est délivré à la Sté dite : P.C.U.K., PRODUITS CHIMIQUES
 UGINE KUHLMANN,
 Tour Manhattan, La Défense 2, 5 & 6 Place de l'Iris
 92400 Courbevoie (France)

repr. par Mme. F. Fetiveau, 100, rue Arthur Maës, 1130
 Bruxelles,

un brevet d'invention pour: Procédé de fabrication de chlorosulfates basiques
 d'aluminium,

qu'elle déclare avoir fait l'objet d'une demande de brevet
 déposée en France le 26 octobre 1982, n° 82/17869

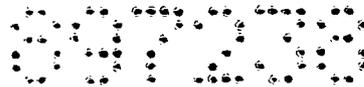
Article 2. - Ce brevet lui est délivré sans examen préalable, à ses risques et périls, sans garantie soit de la réalité, de la nouveauté ou du mérite de l'invention, soit de l'exactitude de la description, et sans préjudice du droit des tiers.

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 9 janvier 19 84
 PAR DELEGATION SPECIALE:

Le Directeur

L. WUYTS



Mémoire descriptif déposé à l'appui de la demande
de brevet d'invention pour :

"Procédé de fabrication de chlorosulfates basiques d'aluminium"

(Inventeurs : Bernard GURTNER et Jean GUERIN)

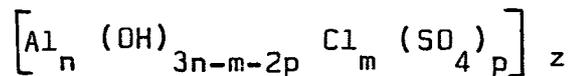
formé par la
Société dite :

P C U K
PRODUITS CHIMIQUES UGINE KUHMANN

à Paris (France)

Faisant l'objet d'une demande de brevet déposée en France le
26 octobre 1982, sous le n° de dépôt 82/17869, au nom de la
Société dite : P C U K PRODUITS CHIMIQUES UGINE KUHMANN.

La présente invention est relative à un procédé de
préparation de sels basiques d'aluminium répondant à la formule
générale :



où la basicité du chlorosulfate d'aluminium, définie par le rapport $\frac{3n-m-2p}{3n}$, est comprise entre 40 et 70 %.

5 Ces produits sont en général des solutions aqueuses de concentration 1 à 35 moles d'alumine par litre, mais ils peuvent également se présenter sous forme solide plus ou moins hydratée, contenant plus de 30 % en poids d'alumine soluble.

10 Ces chlorosulfates basiques d'aluminium trouvent une application notamment pour l'épuration des eaux.

On a proposé de préparer des chlorosulfates basiques d'aluminium, en opérant comme suit : l'hydrargillite est attaquée par un mélange d'acide chlorhydrique et d'acide sulfurique et le chlorosulfate neutre est amené à la basicité
 15 voulue par neutralisation partielle et consolidée au moyen de carbonate, hydroxyde ou bicarbonate alcalin (FR 2 036 685) ; ce type de procédé permet effectivement de préparer les composés les plus adéquats, mais présente l'inconvénient de sous-produire une quantité non négligeable de sulfate alcalino-
 20 terreux, calcium par exemple, ce qui pose des problèmes de pollution.

Il existe d'autres variantes du procédé ci-dessus, où l'ion chlorure est amené par du chlorure de calcium et non pas sous forme d'acide chlorhydrique (FR 2 281 895) : le
 25 problème des effluents se trouve encore amplifié.

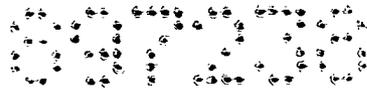
C'est pourquoi il a été tenté de pallier ce défaut de l'art antérieur en réalisant l'étape de basification de façon différente : le chlorosulfate ou chlorure d'aluminium est traité par de la poudre d'aluminium métallique. Ce

procédé, outre le handicap économique provenant de l'emploi de poudre d'aluminium, ne permet pas d'obtenir les sels basiques ayant la structure polymérique voulue pour le traitement des eaux.

5 Enfin, a été proposé un procédé qui effectue la basification en portant sous pression et à une température de 170°C un mélange de chlorure d'aluminium, d'hydroxyde d'aluminium et d'acide sulfurique, en recyclant éventuellement les produits excédentaires n'ayant pas réagi (FR 2 125 337).
 10 Cette façon d'opérer est voisine de la technique déjà connue de basification consistant à attaquer par de l'acide chlorhydrique un excès d'hydrargillite, cette réaction se faisant aussi sous pression pour accélérer sa cinétique (FR 2 174 114). Cette façon de procéder oblige à ajouter l'acide sulfurique
 15 avant la phase de basification pour obtenir un chlorosulfate basique ayant une meilleure efficacité dans le traitement des eaux par rapport à un sel similaire basifié en l'absence d'acide sulfurique.

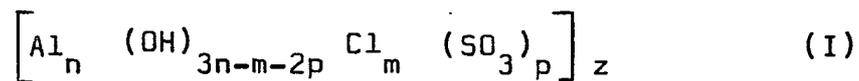
 Or il a été découvert de façon tout-à-fait inatten-
 20 due dans les laboratoires de la demanderesse qu'il était possible de préparer un chlorosulfate basique d'aluminium ayant d'aussi bonnes caractéristiques pour le traitement des eaux en réalisant la phase de basification sous pression en l'absence d'acide sulfurique, contrairement à ce que laissaient
 25 supposer les données de l'art antérieur.

 Il a été surprenant de constater qu'après avoir dissous l'hydroxyde d'aluminium dans une solution concentrée en chlorure d'aluminium en opérant sous pression, on peut stabiliser le mélange réactionnel, c'est-à-dire maintenir en
 30 solution le chlorure basique d'aluminium, par addition d'une solution plus diluée de sulfate d'aluminium légèrement basique ; pour réaliser cette stabilisation, on opère de la façon



suiivante : après avoir ramené la solution sursaturée de chlorure basique d'aluminium à sa température d'ébullition à pression atmosphérique on ajoute une solution fraîchement préparée de sulfate d'aluminium basique obtenue par attaque d'un excès d'hydroxyde d'aluminium par de l'acide sulfurique à pression atmosphérique, cette dernière solution étant à une température la plus proche possible de celle du chlorure basique.

La présente invention fournit donc un procédé de fabrication de chlorosulfate basique d'aluminium répondant à la formule générale :



dans laquelle :

- $\frac{3n-m-2p}{3n}$ est compris entre 0,4 et 0,7,
- p est compris entre 0,04 et 0,25 n et
- m/p est compris entre 8 et 35, z étant ≥ 1

consistant à faire réagir du chlorure basique d'aluminium sur du sulfate basique d'aluminium, portés préalablement à chaud, à une température comprise entre 80 et 120°C.

La réaction est rapide : la durée de la réaction est habituellement comprise entre quelques minutes et une heure.

Les proportions relatives des constituants sont déterminées de façon à obtenir un produit ayant la formule (I) ci-dessus.

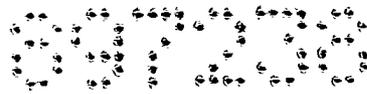
Le chlorure basique d'aluminium utilisable selon la présente invention peut être obtenu par tout moyen appro-



prié. Il peut notamment être obtenu de la façon suivante connue en soi : on fait réagir de l'acide chlorhydrique sur de l'alumine en proportions telles qu'après réaction on obtienne une solution de chlorure d'aluminium proche de la sursaturation, 5 on fait ensuite réagir cette solution avec de l'hydroxyde d'aluminium en excès de 10 à 150 % par rapport à la quantité théorique nécessaire pour la basicité voulue, en milieu agité pendant une durée maximale de 5 heures, à une température de 140 - 165°C sous une pression de 0,5 à 3 bars.

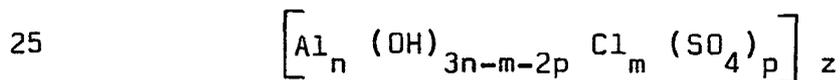
10 Le sulfate basique d'aluminium utilisable selon la présente invention peut être préparé par tout moyen approprié. Il peut notamment être préparé de la façon suivante connue en soi : on ajoute à une solution d'acide sulfurique de l'hydroxyde d'aluminium en excès de 10 à 100 % par rapport à 15 la stoechiométrie du sulfate neutre, on chauffe la suspension obtenue et on la maintient à l'ébullition pendant 15 à 30 minutes.

D'une façon plus détaillée la mise en oeuvre du procédé, qui peut être continue ou discontinue peut être réalisée 20 de la façon suivante : on introduit dans un réacteur agité de l'acide chlorhydrique ayant une concentration pondérale égale ou supérieure à 30 %, et de préférence 33 %, ainsi que de l'hydroxyde d'aluminium (hydrargillite par exemple) en proportions telles qu'après réaction, on obtienne une solution de 25 chlorure d'aluminium qui est proche de la saturation ; on transfère ensuite la solution, qui peut contenir de l'hydroxyde d'aluminium en suspension si la réaction précédente a été réalisée avec un excès de ce réactif, dans un réacteur résistant à la pression où on introduit également de l'hydroxyde d'aluminium de façon à avoir un excès de 10 à 150 % et de préférence 30 70 à 120 % par rapport à la quantité théorique nécessaire pour la basicité voulue. Le milieu réactionnel, soumis à une



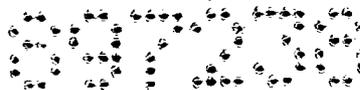
agitation, est porté pendant une durée maximale de 5 heures, mais de préférence 2 à 3 heures suivant la finesse de l'hydroxyde utilisé, à une température de 140 - 165°C et sous une pression de 0,5 à 3 bars ; ces conditions opératoires permettent d'obtenir le maximum de dissolution de l'hydroxyde d'aluminium. Le mélange réactionnel est ensuite ramené à la pression atmosphérique, la température étant alors de 120 - 125°C selon les concentrations initiales de chlorure, le degré de dissolution de l'hydroxyde et la teneur en eau de ce dernier.

Simultanément à la basification du chlorure d'aluminium, on procède à la synthèse du sulfate d'aluminium basique, destiné à stabiliser le chlorure basique. A une solution d'acide sulfurique on ajoute de l'hydroxyde d'aluminium en excès de 10 à 100 % et de préférence 30 à 70 % par rapport à la stoechiométrie du sulfate neutre et la suspension obtenue est chauffée puis maintenue à l'ébullition durant 15 à 30 minutes ; cette durée est variable suivant la finesse de l'hydroxyde mis en oeuvre. Après dilution à l'eau pour fluidifier le milieu réactionnel, ce sulfate d'aluminium légèrement basique, dont la température est alors comprise entre 70 et 100°C, est coulé dans le chlorure d'aluminium basique dont la température est de 120 - 125°C, en proportions telles que le chlorosulfate obtenu réponde à la formule générale :



dans laquelle, n, m et p ont les significations ci-dessus et z est ≥ 1 .

Afin d'assurer une dissolution maximale de l'hydroxyde d'aluminium dans la solution de chlorure d'aluminium,



il est nécessaire d'en ajouter un excès d'environ 100 %, en une ou plusieurs fois, les grains de taille inférieure à 30 microns contribuant préférentiellement en se dissolvant à basifier le milieu réactionnel. L'hydroxyde d'aluminium qui n'a pas réagi est récupéré lors de la filtration qui délivre la solution finale de chlorosulfate basique ; suivant l'excès mis en oeuvre, sa quantité peut être suffisante pour fabriquer une nouvelle solution de chlorure d'aluminium, le complément étant assuré par de l'hydroxyde neuf. Cette solution est ensuite rendue basique par de l'hydroxyde neuf additionné en excès, en une ou plusieurs fois.

Cette quantité excédentaire peut varier entre 10 et 150 % et de préférence 70 et 120 % selon la réactivité et l'humidité de l'hydroxyde. En effet un hydroxyde très humide ajouté en trop grand excès revient à diluer la solution de chlorure d'aluminium et à réduire sa température d'ébullition, donc d'attaque qu'il faut alors compenser par une augmentation de pression de l'autoclave agité.

Après stabilisation du chlorure basique par la solution de sulfate, le chlorosulfate basique est dilué, refroidi, filtré pour éliminer l'hydroxyde excédentaire suivant des techniques connues de l'homme de l'art.

L'hydroxyde d'aluminium mis en oeuvre dans le procédé selon l'invention peut avoir différentes origines, ce peut être un hydroxyde fraîchement préparé, mais on utilisera de préférence, pour des raisons économiques, de l'hydrargillite provenant du procédé Bayer d'extraction d'alumine à partir de bauxite, sous forme humide (teneur en eau de l'ordre de 35 %) ou sous forme sèche. Suivant les teneurs acceptables en impuretés, il est aussi possible d'utiliser directement un minerai d'alumine, bauxite par exemple tel quel ou après calcination préalable.

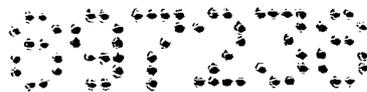


Les exemples ci-dessous illustrent l'invention sans la limiter.

EXEMPLE 1

Dans un réacteur agité on a versé 550 g d'acide
5 chlorhydrique 40 % (densité 1,198) sur 162 g d'alumine hydratee humide titrant 62,8 % d' Al_2O_3 . Après avoir freiné l'em-
ballement de la réaction grâce à un moyen de chauffage-
refroidissement approprié pour maintenir la température à
40 - 60°C, on a chauffé progressivement à 105°C, puis versé
10 324 g d'alumine hydratée humide. En continuant de chauffer,
on arrive à ébullition à 123°C à la pression atmosphérique :
on met alors le réacteur sous une pression d'air égale à
1,2 bar, tandis que l'ébullition se rétablit au moment où la
température du réacteur atteint 147°C. On modère le chauffage
15 pour maintenir l'ébullition commençante pendant 3 heures.
Malgré l'excès d'alumine hydratée mise en oeuvre, il ne se
produit aucun épaissement de la suspension qui serait dû
à une précipitation de chlorure basique. On arrête le chauf-
fage, casse lentement la pression jusqu'à la pression atmos-
20 phérique et verse tout en agitant une solution chaude (80 -
90°C environ) de sulfate basique préparée de la façon sui-
vante : 91 g d'acide sulfurique 70 % sont versés sur 55 g
d'alumine hydratée. On porte à ébullition pendant 15 minutes
tout en agitant, verse 30 g d'eau froide, puis 220 g d'eau
25 chaude de dilution.

Le contenu du réacteur de 1 litre est transféré
dans un récipient de 2 litres agité. On verse alors 700 g
d'eau à 40°C, agite 15 minutes pour refroidir à 40°C et fil-
tre la suspension. En moins de 12 minutes, on recueille
30 1895 g de solution de densité 1,225 à 20°C qu'on dilue avec
136 g d'eau pour ramener la densité à 1,206. Le résidu so-



lide pèse 207 g, titre 57 % d' Al_2O_3 et 2,0 % d'ion chlore. Il est essentiellement constitué d'alumine excédentaire et de solution d'imbibition.

La solution de densité 1,206 titre 10,0 % d'ion chlore, 10,5 % d'alumine et 3,0 % d'ion sulfate total.

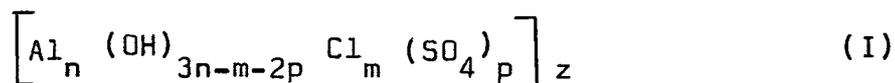
EXEMPLE 2

Dans 550 g d'acide chlorhydrique 40 %, on verse 184 g du résidu précédent pour fabriquer la solution de chlorure d'aluminium, puis basifiée comme précédemment avec 324 g d'alumine hydratée humide en maintenant pendant 3 heures à ébullition à 146°C sous 1,2 bar.

Par ailleurs, on prépare le sulfate basique avec le reste de résidu auquel on rajoute 43 g d'alumine hydratée. Après ébullition, dilution avec 30 g d'eau froide et 220 g d'eau portée à 90°C, on verse cette suspension dans la solution de chlorure basique qu'on dilue ensuite avec 830 g d'eau à 40°C. La filtration produit 200 g de résidu contenant 57,7 % d' Al_2O_3 avec 1,93 % d'ion chlore et 2050 g de solution de densité 1,213 qu'on ramène à une densité égale à 1,206 avec 58 g d'eau. Les 2108 g de solution finale titrent 9,95 % d'ion chlore, 10,6 % d' Al_2O_3 et 3,0 % d'ion SO_4 . Ainsi qu'on peut le constater, on arrive à une consommation complète de l'alumine tout en fabriquant des solutions de chlorosulfate basique d'aluminium, alors que dans certains procédés de neutralisation à la chaux ou au carbonate de calcium, la portion inattaquée à 105°C en milieu acides chlorhydrique + sulfurique est perdue avec le résidu encombrant de gypse formé.

REVENDEICATIONS

1 - Procédé de fabrication de chlorosulfate basique d'aluminium répondant à la formule générale :



5 dans laquelle :

- $\frac{3n-m-2p}{3n}$ est compris entre 0,4 et 0,7

- p est compris entre 0,04 et 0,25 n et

- m/p est compris entre 8 et 35, z étant ≥ 1

10 consistant à faire réagir du chlorure basique d'aluminium sur du sulfate basique d'aluminium, portés préalablement à chaud, à une température comprise entre 80 et 120°C, les proportions relatives des constituants étant choisies de façon à obtenir un produit répondant à la formule (I) ci-dessus.

15 2 - Procédé selon la revendication 1 dans lequel ledit chlorure basique d'aluminium est obtenu par réaction d'acide chlorhydrique sur de l'alumine en proportions telles qu'après réaction on obtienne une solution de chlorure d'aluminium sensiblement sursaturée, suivie de la réaction de cette solution de chlorure d'aluminium avec de l'hydroxyde d'aluminium
20 se trouvant en excès de 10 à 150 % par rapport à la quantité théorique nécessaire pour la basicité voulue, en milieu agité pendant une durée maximale de 5 heures, à une température de 140 à 165°C sous une pression de 0,5 à 3 bars.

3 - Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2 dans lequel ledit sulfate basique d'aluminium est obtenu par réaction d'acide sulfurique sur de l'hydroxyde d'aluminium en excès de 10 à 100 % par rapport à la stoechiométrie du sulfate neutre, la solution étant chauffée puis maintenue à l'ébullition pendant 15 à 30 minutes.

5

Bruxelles, le 7 *juillet* 83 Par procuration de la Société dite :

P C U K

PRODUITS CHIMIQUES UGINE KUHLMANN

Féveaux