



NUMERO DE PUBLICATION : 1004600A3

NUMERO DE DEPOT : 9000955

MINISTERE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

Classif. Internat.: C01D C01C

Date de délivrance : 22 Décembre 1992

Le Ministre des Affaires Economiques,

Vu la loi du 28 Mars 1984 sur les brevets d' invention, notamment l' article 22;

Vu l' arrêté royal du 2 Décembre 1986 relatif à la demande, à la délivrance et au maintien en vigueur des brevets d' invention, notamment l' article 28;

Vu le procès verbal dressé le 10 Octobre 1990 à 11h10
à l' Office de la Propriété Industrielle

ARRETE :

ARTICLE 1.- Il est délivré à : SOLVAY (Société Anonyme)
rue du Prince Albert 33, B-1050 BRUXELLES(BELGIQUE)

représenté(e)(s) par : ANTHOINE Paul, SOLVAY - Département Prop. Indus., Rue de
Ransbeek, 310 - 1120 BRUXELLES.

un brevet d' invention d' une durée de 20 ans, sous réserve du paiement des taxes
annuelles, pour : PROCEDE POUR LA DECOMPOSITION D'UNE SOLUTION AQUEUSE DE CHLORURE
D'AMMONIUM ET PROCEDE DE FABRICATION DE CARBONATE DE SODIUM.

ARTICLE 2.- Ce brevet est délivré sans examen préalable de la brevetabilité
de l' invention, sans garantie du mérite de l' invention ou de l' exactitude de
la description de celle-ci et aux risques et périls du(des) demandeur(s).

Bruxelles, le 22 Décembre 1992
PAR DELEGATION SPECIALE :

G. DE CUYPERE
Secrétaire d'administration

Procédé pour la décomposition d'une solution aqueuse
de chlorure d'ammonium et procédé de fabrication
de carbonate de sodium

L'invention concerne un procédé pour la décomposition d'une solution aqueuse de chlorure d'ammonium, en vue de produire de l'ammoniac.

La technique de la soude à l'ammoniaque (également appelée "Procédé Solvay") est la technique industrielle actuellement la plus utilisée pour produire du carbonate de sodium (TE PANG HOU, Manufacture of Soda, With Special Reference to the Ammonia Process, 1969, Hafner Publishing Company; Zoran RANT, Die Erzeugung von Soda nach dem Solvay-Verfahren, 1968, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart). Dans cette technique connue, on dissout du gaz ammoniac dans une solution aqueuse de chlorure de sodium de manière à produire une saumure ammoniacale que l'on traite ensuite avec un gaz contenant de l'anhydride carbonique de manière à y cristalliser du bicarbonate de sodium. La suspension aqueuse de bicarbonate de sodium ainsi produite est soumise à une filtration pour en séparer un gâteau de bicarbonate de sodium solide et une eau mère. L'eau mère contient des dérivés de l'ammoniac, notamment de l'hydroxyde d'ammonium et du chlorure d'ammonium et elle doit dès lors être traitée pour décomposer ces dérivés et recueillir de l'ammoniac qui est ensuite recyclé dans le procédé. La décomposition du chlorure d'ammonium de l'eau mère est habituellement obtenue au moyen d'un lait de chaux. Ce dernier est fabriqué à partir de chaux vive produite par calcination de calcaire dans un four à chaux. La chaux obtenue par la calcination du calcaire est généralement accompagnée de diverses impuretés provenant notamment du calcaire, du coke utilisé dans le four à chaux et du revêtement réfractaire du four. La silice constitue une impureté indésirable du calcaire. On la retrouve en effet, au moins en partie, à l'état combiné avec la chaux sous la forme de silicates de calcium CaO.SiO_2 , 2CaO.SiO_2 et 3CaO.SiO_2 .

Les silicates de calcium n'étant pas réactifs vis-à-vis du chlorure d'ammonium dans une solution contenant un excès d'hydroxyde de calcium, ils entraînent une perte du rendement d'utilisation du lait de chaux et, par voie de conséquence, une perte du rendement d'utilisation du calcaire.

L'invention remédie à cet inconvénient en fournissant un procédé qui améliore le rendement d'utilisation du lait de chaux contenant des silicates de calcium pour la décomposition du chlorure d'ammonium.

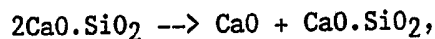
L'invention concerne dès lors un procédé pour la décomposition d'une solution aqueuse de chlorure d'ammonium au moyen d'un lait de chaux contenant du silicate dicalcique ($2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$); selon l'invention on traite la solution successivement, dans une première étape, avec une quantité de lait de chaux qui est déficitaire par rapport à la quantité stoechiométrique nécessaire pour décomposer la totalité du chlorure d'ammonium et, dans une seconde étape, avec le solde du lait de chaux.

Dans le procédé selon l'invention, l'origine de la solution aqueuse de chlorure d'ammonium n'est pas critique. Elle est généralement une eau mère provenant de la cristallisation du bicarbonate de sodium dans la technique à l'ammoniaque définie plus haut.

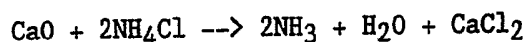
Le lait de chaux est obtenu par extinction de chaux vive avec de l'eau, la chaux vive étant produite par calcination de calcaire contenant de la silice, généralement plus de 1 % en poids de silice, par exemple entre 2 et 8 %, la silice se trouvant combinée à l'état de silicates de calcium $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$.

Conformément à l'invention, la solution aqueuse de chlorure d'ammonium est traitée en deux étapes successives avec le lait de chaux. Dans une première étape, on met en oeuvre une quantité de lait de chaux qui est déficitaire par rapport à la quantité strictement nécessaire pour décomposer la totalité du chlorure d'ammonium. Bien que ne souhaitant pas être liés par une explication théorique, les inventeurs pensent qu'au cours de cette première étape du procédé, le silicate dicalcique est décomposé

en milieu acide selon la réaction



la chaux libérée réagissant dès lors avec le chlorure d'ammonium pour le décomposer selon la réaction



5 Dans la seconde étape, on ajoute le solde du lait de chaux nécessaire pour décomposer le chlorure d'ammonium qui n'a pas été décomposé à la première étape.

10 Dans le procédé selon l'invention, le déficit en lait de chaux à la première étape doit être suffisant pour réaliser dans le milieu réactionnel une acidité suffisante pour décomposer le silicate dicalcique. On peut par exemple utiliser à la première étape du procédé, une quantité de lait de chaux qui est comprise entre 30 et 70 % du poids strictement nécessaire pour décomposer la totalité du chlorure d'ammonium. Une mesure du pH du milieu réactionnel permet un réglage approprié des quantités respectives de lait de chaux devant être utilisées à chaque étape du procédé.

15 Dans une forme de réalisation avantageuse du procédé selon l'invention, on soumet le lait de chaux à une séparation en deux fractions granulométriques comprenant une fraction granulométrique grossière et une fraction granulométrique fine, et on utilise la fraction granulométrique grossière dans la première étape et la fraction granulométrique fine dans la seconde étape. Cette forme de réalisation du procédé selon l'invention améliore davantage le rendement d'utilisation du lait de chaux. On a en effet observé que, toutes autres choses restant égales, le silicate dicalcique du lait de chaux a tendance à s'accumuler davantage dans les fractions granulométriques grossières. Dans cette forme de réalisation du procédé selon l'invention, la séparation granulométrique est avantageusement réglée de manière que la fraction granulométrique grossière corresponde au refus d'un tamis dont l'ouverture de maille est d'au maximum 125 μm (par exemple comprise entre 20 et 44 μm) et que la fraction granulométrique fine corresponde au passé dudit tamis.

30 Le procédé selon l'invention s'applique à la décomposition du chlorure d'ammonium contenu dans l'eau mère résiduaire de la

cristallisation du bicarbonate de sodium par la technique à l'ammoniacale définie plus haut.

L'invention concerne dès lors aussi un procédé de fabrication de carbonate de sodium, selon lequel on traite une saumure ammoniacale avec un gaz contenant de l'anhydride carbonique, de manière à former une suspension aqueuse de bicarbonate de sodium, on traite la suspension aqueuse pour séparer le bicarbonate de sodium solide qu'elle contient et une eau mère contenant du chlorure d'ammonium, on soumet le bicarbonate de sodium à une calcination pour former le carbonate de sodium et on traite l'eau mère avec un lait de chaux pour décomposer le chlorure d'ammonium; selon l'invention, on met en oeuvre un lait de chaux contenant du silicate dicalcique, et on traite l'eau mère avec le lait de chaux en deux étapes successives, de la manière exposée plus haut.

Des particularités et détails de l'invention vont ressortir de la description suivante de la figure unique du dessin annexé, qui représente le schéma d'une forme de réalisation particulière du procédé selon l'invention appliqué à la fabrication de carbonate de sodium par la technique à l'ammoniacale.

L'installation schématisée à la figure comprend une chambre 1 d'absorption d'ammoniac suivie d'une chambre de carbonatation 2. La chambre d'absorption 1 est une colonne que l'on alimente avec une solution aqueuse concentrée de chlorure de sodium 3 et avec du gaz ammoniac 4. On extrait de la chambre 1 un saumure ammoniacale 5 que l'on introduit dans la chambre de carbonatation 2. Dans celle-ci, la saumure ammoniacale circule à contre sens d'un courant ascendant d'un gaz 6 contenant de l'anhydride carbonique. Dans la chambre 2, la saumure ammoniacale est progressivement bicarbonatée et on soutire de celle-ci une suspension aqueuse de bicarbonate de sodium 7. La suspension aqueuse de bicarbonate de sodium 7 est envoyée sur un filtre 8, pour séparer le bicarbonate de sodium solide qu'elle contient et une eau mère 9. Le carbonate de sodium 26 recueilli sur le filtre est envoyé dans un four de calcination (non représenté), où il est décomposé thermiquement pour produire du carbonate de sodium.

L'eau mère 9 contient de l'hydroxyde d'ammonium et du chlorure d'ammonium qu'il convient de valoriser. A cet effet, elle est envoyée dans une colonne à distiller 10 alimentée à la base par un courant de vapeur d'eau 11. Dans la colonne à distiller 10, l'hydroxyde d'ammonium est décomposé et on recueille du gaz ammoniac 12 en tête de la colonne et une solution aqueuse de chlorure d'ammonium 13.

Pour décomposer le chlorure d'ammonium qu'elle contient, la solution aqueuse 13 est traitée avec un lait de chaux 19. On utilise du lait de chaux 19 qui a été obtenu par extinction de chaux vive provenant d'un four à chaux (non représenté) alimenté avec du calcaire contenant de la silice (par exemple 4 % en poids de silice). Le lait de chaux 19 contient dès lors de la chaux réactive et de la chaux non réactive vis-à-vis du chlorure d'ammonium, la chaux non réactive se trouvant, au moins en partie, à l'état de silicate dicalcique ($2CaO.SiO_2$).

Conformément à l'invention, le lait de chaux est introduit dans un hydrocyclone 15 où il subit une classification en une fraction granulométrique grossière 20 et une fraction granulométrique fine 21. La classification a pour fonction de répartir le silicate dicalcique inégalement entre les fractions granulométriques 20 et 21, la majeure partie du silicate dicalcique se trouvant concentrée dans la fraction granulométrique grossière 20. Ce résultat est visible au tableau qui suit, dans lequel on a mentionné les quantités respectives de calcium et de silicium dans des fractions granulométriques distinctes obtenues par classification d'un lait de chaux.

Fractions granulométriques	Poids de calcium (g)	Poids de silicium (g)	Rapport pondéral silicium/calcium
> 125 µm	40,17	8,99	0,22
125 - 44 µm	48,01	2,94	0,06
44 - 20 µm	49,55	1,72	0,03
< 20 µm	49,51	1,61	0,03

En aval de la colonne à distiller 10, l'installation comprend deux chambres de réaction 16 et 17. La chambre de réaction 16 est alimentée avec la solution aqueuse de chlorure d'ammonium 13 provenant de la colonne 10 et avec la fraction granulométrique grossière 20 du lait de chaux. Les débits respectifs de solution 13 et de lait de chaux 20 sont réglés de manière à réaliser dans la chambre 16 un déficit de chaux par rapport à la quantité nécessaire pour décomposer la totalité du chlorure d'ammonium introduit avec la solution 13. Le milieu réactionnel dans la chambre de réaction 16, présente de la sorte un caractère acide, favorable à la décomposition du silicate dicalcique, ce qui libère de la chaux réactive. Le chlorure d'ammonium de la solution 13 est dès lors décomposé dans la chambre 16, au prorata de la quantité de chaux qui s'y trouve. On soutire de la chambre 16 un gaz 22 contenant de l'ammoniac et une solution aqueuse 23 contenant le chlorure d'ammonium qui n'a pas été décomposé dans la chambre 16. La solution aqueuse 23 est introduite dans la chambre de réaction 17 avec la fraction granulométrique fine 21 du lait de chaux.

Dans la chambre 17, le chlorure d'ammonium de la solution 23 est décomposé par la chaux réactive du lait de chaux 21. On extrait de la chambre 17 un gaz 24 contenant de l'ammoniac et une solution aqueuse 25 exempte de chlorure d'ammonium. La solution aqueuse 25 et les courants gazeux 22 et 24 extraits des chambres 16 et 17 sont envoyés dans la colonne de distillation 10. Le gaz 12 soutiré en tête de la colonne 10 est recyclé dans la chambre d'absorption d'ammoniac 1.

R E V E N D I C A T I O N S

1 - Procédé pour la décomposition d'une solution aqueuse de chlorure d'ammonium (13), selon lequel on fait réagir le chlorure d'ammonium avec un lait de chaux, caractérisé en ce qu'on met en
5 oeuvre un lait de chaux (19) contenant du silicate dicalcique, et en ce qu'on traite la solution successivement, dans une première étape (16), avec une quantité de lait de chaux (20) qui est déficitaire par rapport à la quantité stoechiométrique nécessaire pour décomposer la totalité du chlorure d'ammonium et, dans une
10 seconde étape (17), avec le solde (21) du lait de chaux.

2 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on met en oeuvre un lait de chaux provenant de la décomposition de calcaire contenant au moins 1 % en poids de silice.

3 - Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce
15 qu'on met en oeuvre un lait de chaux provenant de la décomposition de calcaire contenant entre 2 et 8 % en poids de silice.

4 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce qu'on soumet le lait de chaux (19) à une
20 classification (15) en deux fractions granulométriques comprenant une fraction granulométrique grossière (20) et une fraction granulométrique fine (21), et on utilise la fraction granulométrique grossière (20) dans la première étape (16) et la fraction granulométrique fine (21) dans la seconde étape (17).

5 - Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce
25 qu'on règle la classification granulométrique (15) de manière que la fraction granulométrique grossière (20) corresponde au refus d'un tamis dont l'ouverture de maille est d'au maximum 125 µm et que la fraction granulométrique fine (21) corresponde au passé dudit tamis.

30 6 - Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce qu'on règle la classification granulométrique (15) de manière que la fraction granulométrique grossière (20) corresponde au refus

d'un tamis dont l'ouverture de maille est comprise entre 20 et 44 μm et que la fraction granulométrique fine (21) corresponde au passé dudit tamis.

5 7 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 4 à 6, caractérisé en ce que la classification granulométrique est opérée dans un hydrocyclone (15).

10 8 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que la quantité de lait de chaux (20) utilisée à la première étape (16) est comprise entre 30 et 70 % du poids de lait de chaux strictement nécessaire pour décomposer la totalité du chlorure d'ammonium.

15 9 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que, pour régler les quantités respectives de lait de chaux utilisées à la première étape (16) et à la seconde étape (17), on procède à une mesure du pH du milieu réactionnel.

20 10 - Procédé de fabrication de carbonate de sodium, selon lequel on traite une saumure ammoniacale (5) avec un gaz (6) contenant de l'anhydride carbonique, de manière à former une suspension aqueuse de bicarbonate de sodium (7), on traite la suspension aqueuse (7) pour séparer le bicarbonate de sodium solide (26) qu'elle contient et une eau mère (9) contenant du chlorure d'ammonium, on soumet le bicarbonate de sodium (26) à une calcination pour former le carbonate de sodium et on traite l'eau mère (9) avec un lait de chaux (19) pour décomposer le
25 chlorure d'ammonium, caractérisé en ce qu'on traite l'eau mère avec le lait de chaux conformément au procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9.



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE
établi en vertu de l'article 21 § 1 et 2
de la loi belge sur les brevets d'invention
du 28 mars 1984

Numero de la demande
nationale

BE 9000955
BO 2559
Page 1

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.5)
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 8, no. 3 (C-203)(1440) 7 janvier 1984, & JP-A-58 172229 (ASAHI GLASS) 11 octobre 1983, * le document en entier *	1-3	C01D7/18 C01C1/10
Y	---	9, 10	
X	WORLD PATENTS INDEX (LATEST) Accession No 88-298700 Week 42 Dewent Publications Ltd., London GB & US-A-1386566 (SHAPOREV) 6-1-1986 ---	1, 10	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
Y	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 88, no. 26, 26 juin 1978 Columbus, Ohio, USA E.G. Verbato et al.: "Automatic control of a soda-manufacture process." page 163; ref. no. 193899 Y * abrégé *	9	
Y	US-A-4294812 (OLER) * colonne 3, lignes 34 - 52; revendication 1 * ---	9	C01D C01C
Y	BE-A-561500 (CHEMISCHE FABRIK KALK) * le document en entier *	10	
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 105, no. 10, septembre 1986 Columbus, Ohio, USA V. Savulescu et al.: "Ammonia recovery by decomposition of ammonium chloride in soda manufacture." page 169; ref. no. 81750 F * abrégé *	1	
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 92, no. 2, janvier 1980 Columbus, Ohio, USA A.F. Zozulya et al.: "Regeneration of quick lime in soda production." page 105; ref. no. 8374 V * abrégé *	4-6	
LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 25 JUIN 1991	Examineur ZALM W. E.
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			

1

EPO FORM 1503 03.82 (P0448)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET BELGE NO.**

BE 9000955
BO 2559

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche visé ci-dessus.

Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

25/06/91

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US-A-4294812	13-10-81	JP-C- 1149647	14-06-83
		JP-A- 55003388	11-01-80
		JP-B- 57037527	10-08-82

BE-A-561500		Aucun	
