



MINISTERE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

NUMERO DE PUBLICATION : 1013065A4

NUMERO DE DEPOT : 09900518

Classif. Internat. : C01D

Date de délivrance le : 07 Août 2001

Le Ministre des Affaires Economiques,

Vu la Convention de Paris du 20 Mars 1883 pour la Protection de la propriété industrielle;

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 28 Juillet 1999 à 15H35 à l'Office de la Propriété Industrielle

ARRETE :

ARTICLE 1.- Il est délivré à : BAYER Aktiengesellschaft
D-51368 LEVERKUSEN(REPUBLIQUE FEDERALE D'ALLEMAGNE)

représenté(e)s par : OVERATH Philippe, CABINET BEDE, Place de l'Alma, 3 - B 1200
BRUXELLES.

un brevet d'invention d'une durée de 20 ans, sous réserve du paiement des taxes annuelles, pour : PROCEDE DE PREPARATION DE FLUORURE DE SODIUM.

INVENTEUR(S) : Lailach Günter, Bismarckstrasse 109, D-47799 Krefeld (DE); Bulan Andreas, Alt Langenfeld 15, D-40764 Langenfeld (DE); Buss Günter, Im Hederichsfeld 84, D-51379 (DE)

PRIORITE(S) 01.08.98 DE DEA19834833

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) demandeurs(s).

Bruxelles, le 07 Août 2001
PAR DELEGATION SPECIALE :

DESCRIPTION

PROCEDE DE PREPARATION DE FLUORURE DE SODIUM

L'invention concerne un procédé pour la fabrication en continu de fluorure de sodium à partir de soude caustique et de fluorure d'hydrogène ou d'acide fluorhydrique.

- 5 On connaît la préparation de fluorure de sodium par réaction de carbonate ou d'hydroxyde de sodium avec de l'acide fluorhydrique. La séparation du NaF solide de la lessive mère contenant de 4 à 5% en poids de NaF sous forme solubilisée y est améliorée par l'addition d'alcool
- 10 (Ullmann's Encyclopedia of Ind. Chem., 5^{ème} édition, 1997; Wiley VCH, Weinheim). Selon Remy, Lehrbuch der Anorg. Chem. Tome 1, 11^{ème} édition, Leipzig, 1960, page 933, lors de l'introduction de fluorure d'hydrogène dans une solution diluée d'hydroxyde ou de carbonate de sodium, le
- 15 NaF précipite sous la forme d'un précipité blanc.

- La préparation industrielle s'effectue de préférence à partir des matières premières peu coûteuses que sont la cryolithe (Remy) ou l'acide hexafluorosilicique (JP-A 71-03253, DD-A 220 587).
- 20

Pour la production de fluorure de sodium pur, qui est par exemple nécessaire pour la fabrication de préparations pharmaceutiques et de pâtes dentaires ainsi que pour

l'addition à l'eau potable, conviennent en particulier de la soude caustique pure et du fluorure d'hydrogène purifié par distillation, qui peut être utilisé sous forme exempte d'eau ou comme acide fluorhydrique en solution aqueuse. L'utilisation de soude caustique à 50% et de fluorure d'hydrogène offre alors l'avantage que la chaleur de réaction évapore pratiquement la totalité de l'eau et que la préparation de la lessive mère ne représente ainsi aucun coût. La réalisation technique du procédé est cependant très problématique à cause de la corrosivité des réactifs à la température de procédé élevée et de la forte teneur en solides dans le mélange de réaction. En outre, à la différence du procédé classique, dans lequel la soude caustique apparaît directement sous la forme d'une solution à 50% en poids, dans le procédé moderne à membrane dans lequel elle apparaît sous la forme d'une solution de 30 à 32% en poids, la soude caustique doit être concentrée jusqu'à une teneur de 50% en poids en NaOH, ce qui représente une mise en oeuvre relativement importante. De même, dans différents procédés, l'acide fluorhydrique se présente sous la forme d'un acide dilué de haute pureté, qui convient en principe pour la préparation de NaF.

L'utilisation de soude caustique moins coûteuse à plus faible concentration ou d'acide fluorhydrique en solution aqueuse se heurte au fait que lors de leur réaction, des quantités relativement grandes de lessive mère contenant de 4 à 5% en poids de NaF solubilisé sont produites, dont la précipitation partielle par addition d'alcool ne simplifierait pas la problématique de l'élimination.

L'objet de la présente invention est de proposer un procédé de préparation de fluorure de sodium qui soit avantageux du point de vue économique et du point de vue

écologique, et qui permette en particulier également l'utilisation des matières premières à une dilution plus ou moins élevée.

5 Selon l'invention, la préparation de NaF s'effectue par apport séparé de soude caustique diluée et de fluorure d'hydrogène ou d'acide fluorhydrique dans une solution saturée de NaF entre 20 et 80° C, qui contient de 4 à 50% en poids de NaF solide en suspension.

10

L'objet de l'invention est un procédé de préparation de fluorure de sodium à partir de soude caustique et de fluorure d'hydrogène ou d'acide fluorhydrique, qui est

15 solution saturée de NaF, dans laquelle de 4 à 50% en poids, de préférence de 5 à 30% en poids de NaF solide sont en suspension et dont la température est située dans la plage de 20 à 80° C, de préférence de 30 à 60° C, de la soude caustique à < 45% en poids, de préférence de 20
20 à 40% en poids, et du fluorure d'hydrogène ou de l'acide fluorhydrique.

Pour obtenir une température de préférence constante, on évapore, de préférence sous vide, l'eau du mélange de
25 réaction. En particulier, on utilise alors pour la vaporisation de l'eau la totalité de la chaleur de réaction libérée lors de la formation du NaF. De plus, pour vaporiser l'eau apportée avec les réactifs, le réacteur est chauffé, de préférence à la vapeur. Du
30 réacteur, on extrait, de préférence en continu, une suspension en vue de la séparation du NaF formé. La séparation des solides s'effectue de préférence par filtration ou par centrifugation. La lessive mère que l'on obtient alors est de préférence renvoyée dans le
35 réacteur.

Le chauffage du réacteur à la vapeur est de préférence réglé de telle sorte que le volume de travail soit maintenu constant dans le système. Comme réacteur, on
5 peut utiliser un récipient brassé ou de préférence un évaporateur sous vide à recirculation forcée selon la figure 1. De manière étonnante, on a découvert que lorsque l'on utilise un évaporateur à recirculation forcée, pour une capacité donnée des installations, la
10 taille des particules du NaF produit peut être modifiée dans de larges limites par modification du débit volumique pompé dans le circuit. Plus le débit volumique est important, plus grossières sont les particules de NaF
15 de préférence dans le conduit de recirculation par pompage, en amont ou en aval de la pompe de recirculation.

Lorsque l'on utilise de la soude caustique et/ou de
20 l'acide fluorhydrique fortement dilués, il est avantageux sur le plan économique d'utiliser un système d'évaporateur à recirculation forcée à plusieurs étages, de préférence à deux ou trois étages tel que celui représenté à titre d'exemple dans la figure 2. En
25 particulier, la lessive mère est alors évaporée dans un premier étage chauffé à la vapeur jusqu'à 80 à 120° C. Dans un système à trois étages, les vapeurs provenant du premier étage chauffent l'échangeur de chaleur du deuxième étage de vaporisation dans lequel la lessive
30 mère poursuit son évaporation. La lessive mère contenant du NaF solide en suspension et partiellement évaporée est renvoyée dans le réacteur dont l'échangeur de chaleur est chauffé par les vapeurs provenant du deuxième étage d'évaporation ou, dans les systèmes à deux étages, du
35 premier étage d'évaporation. Les conditions de réaction

dans le réacteur sont les mêmes que celles décrites plus haut pour des systèmes à un étage.

Les modes de réalisation préférés du procédé selon l'invention vont être décrits plus en détail à l'aide des figures 1 et 2.

La figure 1 est une représentation schématique d'une installation de préparation de NaF à partir de soude caustique et d'acide fluorhydrique à concentration relativement élevée.

Le réacteur, du type évaporateur sous vide à recirculation, est constitué de :
15 (1), de la pompe de recirculation (2), de préférence d'un mélangeur statique (3) et d'un échangeur de chaleur (4). Au moyen de la pompe (2), la suspension (20) de NaF est transportée en circuit fermé à un débit volumique tel que la différence de température entre la suspension (20) s'écoulant hors du dôme à vapeurs (1) et la suspension
20 (21) pénétrant dans le dôme à vapeurs soit de 3 à 50 K, de préférence de 5 à 20 K. Pour une installation d'une capacité de 1 t/h de NaF, le débit volumique transporté dans le circuit est compris dans la plage de 15 à 300
25 m³/h, de préférence de 40 à 200 m³/h, en fonction de la distribution granulométrique des particules de NaF transportées. Dans la suspension transportée en circuit fermé, on introduit séparément de la soude caustique (22) et du fluorure d'hydrogène ou de l'acide fluorhydrique
30 (23). Le mélangeur statique (3) assure la conversion complète des partenaires de réaction. Dans l'échangeur de chaleur (4), la température de la suspension est relevée à l'aide de vapeur chaude (24) dans une mesure telle que le volume total de travail dans le système reste
35 constant, par évaporation de l'eau dans le dôme à vapeurs

(1). L'eau évaporée (25) est amenée dans un système de condensation de vapeurs constitué d'un condenseur et d'une pompe à vide, et dont la température est réglée de telle sorte que la suspension (20) présente une
5 température comprise dans la plage de 20 à 60° C, de préférence de 30 à 50° C. Du circuit fermé de la suspension de NaF pompée, on extrait un écoulement partiel (26) destiné à la séparation du NaF formé. La
10 séparation (5) du NaF de la lessive mère peut s'effectuer par centrifugation, ou de préférence par filtration sous vide. La lessive mère (27) est renvoyée dans le circuit de mise en suspension du réacteur. Le gâteau (28) de filtration de NaF est introduit dans un séchoir (6)

15
Lors de la préparation de NaF à partir de soude caustique et/ou d'acide fluorhydrique fortement dilués, on préfère un système correspondant à la figure 2. La préparation proprement dite du NaF s'effectue de la même manière que
20 celle que l'on a décrit à propos de la figure 1, à la différence que l'échangeur de chaleur (4) n'est pas chauffé par de la vapeur chaude (24) mais par des vapeurs (34) provenant de l'évaporation de la lessive mère, et en ce que la lessive mère (27) produite lors de la
25 séparation (5) du NaF n'est pas renvoyée directement dans le réacteur, mais est préalablement partiellement évaporée. L'évaporation de la lessive mère s'effectue ici par exemple en deux étapes. Dans la première étape d'évaporation, au moyen d'une pompe (8), on transporte en
30 circuit fermé à travers l'échangeur de chaleur (9) et le dôme à vapeurs (7) une solution (28) de NaF contenant éventuellement de petites quantités de NaF solide. Dans l'échangeur de chaleur (9) chauffé avec de la vapeur chaude (24), le liquide est chauffé jusqu'à 90 à 130° C
35 et se refroidit de nouveau entre 80 et 100° C dans le

dôme à vapeurs (7), par évaporation de l'eau. La quantité (29) de lessive mère diminuée de la quantité d'eau évaporée s'écoule dans le deuxième étage d'évaporation.

- 5 Les vapeurs (30) provenant du dôme à vapeurs (7) sont introduites dans l'échangeur de chaleur (12) du deuxième étage d'évaporation, duquel elles s'écoulent sous la forme d'un condensat (31).
- 10 Dans le deuxième étage d'évaporation, au moyen d'une pompe (11), on fait circuler une suspension (32) de NaF à faible teneur en solides. La température de la suspension (33) de NaF qui s'écoule dans le réacteur de NaF en provenance du deuxième étage d'évaporation est comprise
- 15 dans la plage de 50 à 90° C. Les vapeurs (34) qui se sont formées dans le dôme à vapeurs (10) sont conduites dans l'échangeur de chaleur (4) du réacteur de NaF, duquel elles s'écoulent sous la forme d'un condensat (35).
- 20 Le procédé selon l'invention offre plusieurs avantages.
- Les réactifs, soude caustique et fluorure d'hydrogène ou acide fluorhydrique, sont immédiatement fortement dilués et bien mélangés dans le circuit de
 - 25 suspension relativement froid.
 - La faible température de réaction permet d'utiliser pour l'installation des composants moins coûteux.
 - 30 - La chaleur de réaction est entièrement utilisée pour l'évaporation de l'eau.
 - La faible température de la suspension de NaF permet de séparer sans perturbation et avec un bon rendement la
 - 35 lessive mère et du NaF produit.

- L'évaporation de la lessive mère dans des évaporateurs à recirculation forcée à un ou plusieurs étages ne pose pas de problème.

5

- La combinaison de l'évaporation de la lessive mère et des réacteurs de NaF minimise la mise en oeuvre en appareils et la consommation en énergie.

10 - Pour une installation de capacité donnée, lorsque l'on utilise comme réacteur un évaporateur à recirculation forcée, on peut régler la finesse du NaF produit en fonction des besoins, par modification du débit volumique pompe dans le circuit fermé.

15

Les avantages de l'invention vont être clarifiés à l'aide des exemples qui suivent, sans que ces exemples limitent la portée de l'invention. Sauf indication contraire, les parties et pourcentages indiqués dans les exemples sont en poids.

20

Exemples

Exemple 1

25 Du NaF est préparé à partir de soude caustique à 32% et de fluorure d'hydrogène dans un réacteur configuré comme évaporateur sous vide à recirculation forcée selon la figure 1.

30 Au moyen de la pompe (2), on transporte 82 t/h d'une suspension qui contient 18,2% de NaF solide (écoulement massique 20). Dans l'écoulement partiel renvoyé dans le dôme à vapeurs (1), on introduit 2 500 kg/h de NaOH à 32% (22) et 400 kg/h de fluorure d'hydrogène liquide (23). A
35 cause de la chaleur de réaction, la température de la

suspension se réchauffe de 35 à 43° C. Lorsque la réaction s'est effectuée complètement lors du passage à travers le mélangeur statique (3), la suspension est réchauffée de 43 à 51° C dans l'échangeur de chaleur (4),
5 et on consomme comme fluide chauffant 1 t/h de vapeur (24) à 5 bars. La suspension (21) introduite dans le dôme à vapeurs (1) à 51° C se refroidit à 35° C par évaporation de 1,9 t/h d'eau. Les vapeurs (25) sont condensées au moyen d'eau froide dans un échangeur de
10 chaleur. Le condensat s'écoulant à 32° C contient environ 50 ppm d'ions F.

En aval de la pompe (2), on extrait un écoulement partiel
15 sous vide (5) à tambour rotatif. Là, de 4 500 kg/h de suspension, on sépare 960 kg/h d'un gâteau de filtre (28) contenant 14,6% d'humidité. 3 540 kg/h de lessive mère (27) retournent dans le réacteur à NaF. Le séchage (6) du gâteau de filtre (28) produit 840 kg de NaF (29).

20

Exemple 2

On prépare du NaF à partir de NaOH à 32% et d'acide fluorhydrique à 25%. Comme réacteur, on utilise comme dans l'exemple 1 un système à évaporateur sous vide à
25 recirculation forcée.

L'eau introduite en supplément avec les réactifs est éliminée du système par évaporation de la lessive mère. Dans une installation qui correspond à la figure 2, au
30 moyen de la pompe (2), on transporte dans le réacteur de NaF 55 t/h d'une suspension (20) de NaF à 16% dans une solution saturée en NaF (température 35° C). Dans l'écoulement partiel renvoyé dans le dôme à vapeurs (1), on introduit 2 500 kg/h de soude caustique (22) à 32% et
35 1 600 kg/h d'acide fluorhydrique (23) à 25%. Par la

chaleur de réaction et la chaleur de condensation des vapeurs (34) de l'étage II d'évaporation de la lessive mère, qui est transférée dans l'échangeur de chaleur (4), la suspension (21) se réchauffe de 50° C. A une pression
5 de 55 mbar, 1 380 kg/h d'eau (25) s'évaporent dans le dôme à vapeurs (1) et sont condensés dans le condenseur à vapeurs.

De l'écoulement de suspension (20) transporté au moyen de
10 la pompe (2), on dirige 5 410 kg/h (26) vers le filtre sous vide (5) à tambour rotatif. On y produit 1 000 kg/h de gâteau de filtre (36) contenant une humidité de 16%, qui sont séchés dans un séchoir à écoulement (6) duquel
on évacue 1 000 kg de gâteau.

15

Les 4 410 kg/h de lessive mère (27) saturée en NaF produits lors de la filtration (5) sont introduits dans l'écoulement de lessive mère (28) (30 t/h, 87° C) transportés au moyen de la pompe (8) et chauffés à 100° C
20 dans l'échangeur de chaleur (9) au moyen de 1,25 t/h de vapeur (24) à 5 bars. 820 kg/h d'eau (30) évaporés à une pression de 630 mbars dans le dôme à vapeurs (7) sont introduits comme fluide chauffant dans l'échangeur de chaleur (12). En même temps, 3 610 kg/h de lessive mère
25 (29) s'écoulent dans le circuit de l'étage II d'évaporation de la lessive mère. Au moyen de la pompe (11), 56 t/h d'une suspension de 2,5% de NaF dans une lessive mère saturée en NaF sont pompés en circuit fermé et sont réchauffés à 75° C dans l'échangeur de chaleur
30 (12). Par condensation des vapeurs (30) servant de fluide chauffant, on produit 820 kg/h de condensat (31). Dans le dôme à vapeurs (10), la suspension est refroidie (32) de 75 à 65° C à une pression de 250 mbars. 2 690 kg/h de la lessive mère (33) évaporée s'écoulent dans le réacteur de
35 NaF pour assurer la mise en suspension. Les 920 kg/h

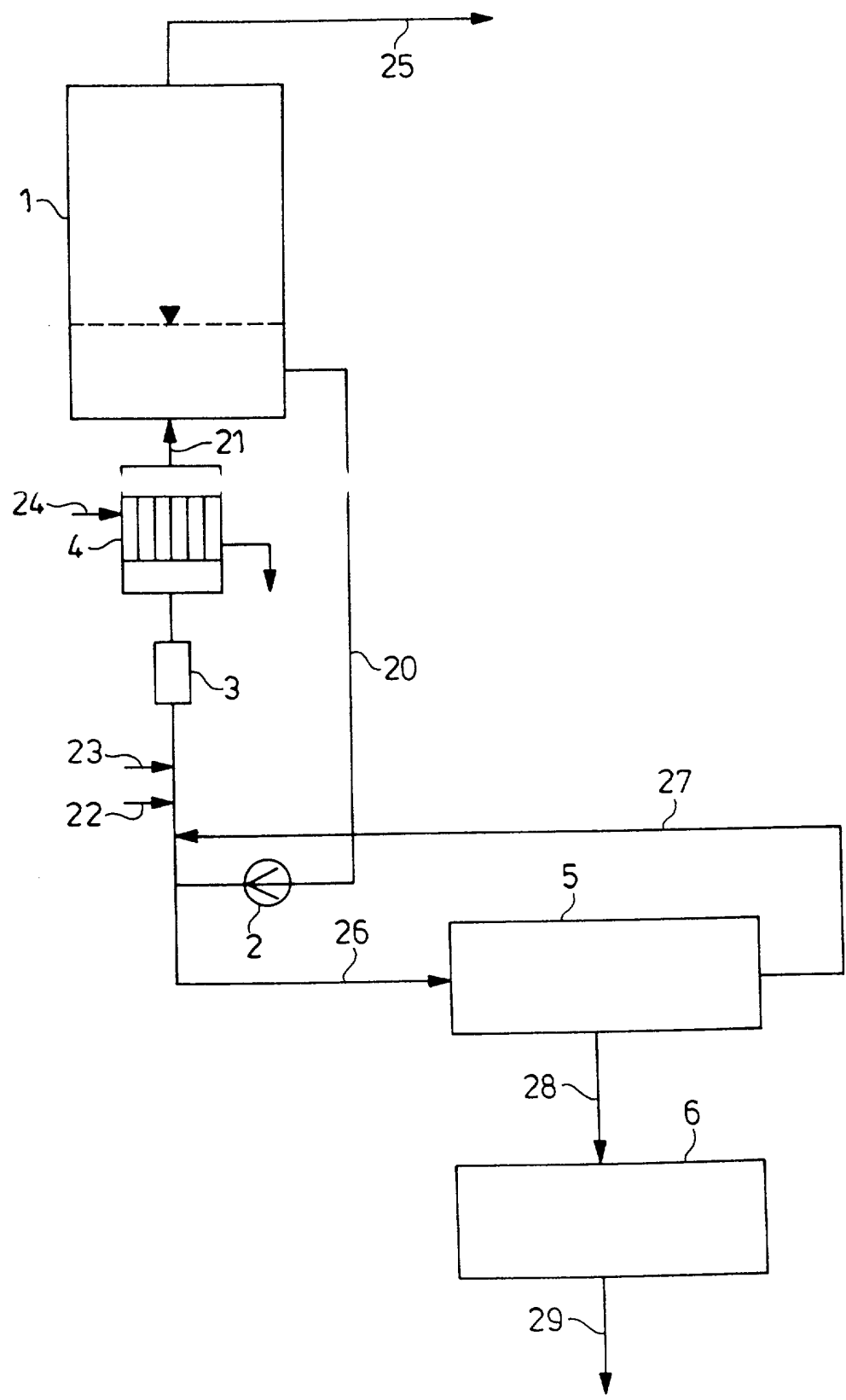
d'eau (34) évaporés dans le dôme à vapeurs (10) sont condensés dans l'échangeur de chaleur (4) et évacués comme condensat (35).

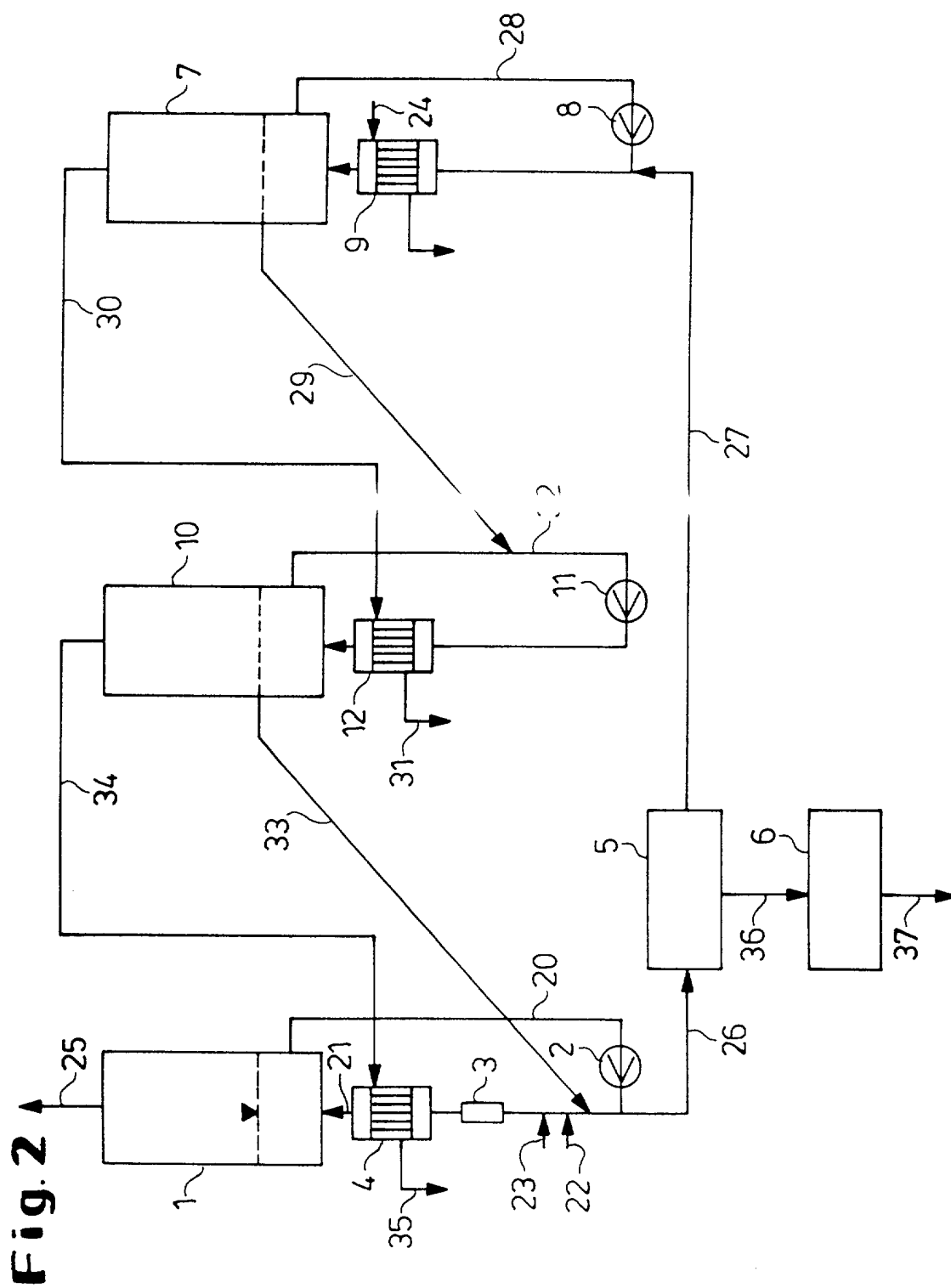
REVENDICATIONS

1. Procédé pour la préparation de fluorure de sodium à partir de soude caustique et de fluorure d'hydrogène ou d'acide fluorhydrique, caractérisé en ce que l'on introduit séparément dans une solution saturée en NaF dans laquelle de 4 à 50% en poids, de préférence de 5 à 30% en poids de NaF solide sont en suspension et dont la température est située dans la plage de 20 à 80° C, de préférence de 30 à 60° C, de la soude caustique à < 45% en poids, de préférence entre 20 et 40% en poids, et du fluorure d'hydrogène ou de l'acide fluorhydrique.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on réalise le chauffage indirectement au moyen d'un fluide chauffant, et on évapore à une pression de 25 à 200 mbars une quantité d'eau telle que la température de la suspension évaporée est maintenue dans la plage de 20 à 60° C, de préférence de 20 à 40° C.
3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la lessive mère produite lors de la séparation du NaF qui s'est formé est renvoyée dans le réacteur de NaF, éventuellement après une évaporation partielle en un ou plusieurs étages.
4. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que comme réacteur, on utilise un évaporateur sous vide à recirculation forcée, qui est constitué d'un dôme à vapeurs, d'une pompe de recirculation, d'un échangeur de chaleur et de préférence d'un mélangeur statique, en amont duquel on introduit séparément de la soude caustique et du fluorure d'hydrogène ou de l'acide fluorhydrique, ainsi que d'un système de condensation des vapeurs.

5. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la taille des particules du NaF peut être augmentée par augmentation du débit volumique pompé dans le circuit fermé ou peut être diminuée par diminution du débit volumique.
6. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que par t/h de production de NaF, on fait circuler un débit volumique compris dans la plage de 15 à 300 m³/h, de préférence de 40 à 200 m³/h.
7. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le moyen de chauffage est un échangeur de chaleur à double effet, le premier effet étant chauffé par un moyen de vapeur chaude ou des vapeurs provenant d'une évaporation de la lessive mère.

Fig. 1







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

BO 7538
BE 9900518

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.6)
D,A	"Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Edition, Vol. A11" , WILEY VCH , WEINHEIM XP002120878 * page 331 *	1	C01D3/02
A	----- DATABASE WPI Section Ch, Week 198123 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E34, AN 1981-41807D XP002120964 & SU 767 019 B (KRAVTSOV S L), 30 septembre 1980 (1980-09-30) * abrégé *	1	
A	----- KIRK - OTHMER: "Encyclopedia of chemical technology, Vol. 10" . WILEY & SONS . NEW YORK XP002120879 * page 797 - page 798 *	1	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.6)
			C01D
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
29 octobre 1999		Siebel, E	
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES			
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		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	

3

EPO FORM 1503 03.82 (P04C48)

B0 7538
BE 9900518

29-10-1999

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
SU 767019	B	AUCUN	