

ROYAUME DE BELGIQUE**SPF ECONOMIE, P.M.E.,
CLASSES MOYENNES & ENERGIE**

Office de la Propriété intellectuelle

NUMERO DE PUBLICATION : 1019014A3

NUMERO DE DEPOT : 2004/0441

Classif. Internat. : C01D

Date de délivrance le : 10 Janvier 2012

Le Ministre pour l'entreprise,

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

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 09 Septembre 2004 à 14H55 à l'Office de la Propriété Intellectuelle

ARRETE:Article unique.-Il est délivré à : GRILLO-WERKE AG
Weseler Str.1, D-47169 DUISBURG(DEUTSCHLAND)

représenté(e)(s) par : CLAEYS Pierre, GEVERS, Holidaystraat 5, - B 1831 DIEGEM.

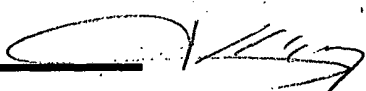
un brevet d' invention d' une durée de 20 ans, sous réserve du paiement des taxes annuelles, pour : PROCEDE POUR BLANCHIR DE L'HYDROGENOSULFATE DE SODIUM.

INVENTEUR(S) : Driemel Klaus, Kissinger Str. 19, D-47259 Duisburg (DE);
Biertümpel, Hiddenseestr. 12, D-40468 Düsseldorf (DE); Horst Kirsch, Brühlstr. 6,
D-65606 Villmar (DE)

PRIORITE(S) 09.09.03 DE DEA10341460

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).

Pour expédition certifiée conforme

Bruxelles, le 10 Janvier 2012
PAR DELEGATION SPECIALE :
DRISQUE S.
Conseiller
S. DRISQUE
Conseiller

« Procédé pour blanchir de l'hydrogénosulfate de sodium »

L'objet de la présente invention est un procédé pour blanchir de l'hydrogénosulfate de sodium préparé en continu qui se forme dans un réacteur à circulation dans la masse fondue d'hydrogénosulfate de sodium lors de la réaction de chlorure de sodium et d'acide sulfurique concentré, l'acide chlorhydrique engendré et les gaz de chauffe générés par un brûleur à immersion étant soutirés à différents endroits et des cristaux d'ensemencement étant ajoutés pour la conversion rapide des phases métastables formées dans un premier temps.

Un tel procédé est appliqué depuis de nombreuses années dans une installation de Hoechst AG. L'installation correspond à DE-C-2810693. Le procédé correspond à l'exemple 5 de DE-C-2619811. Dans la pratique, on ajoute ainsi à la masse fondue d'hydrogénosulfate de sodium s'écoulant du réacteur du calcium de sulfate en quantités allant jusqu'à 2,5 % en poids.

Le produit ainsi obtenu présente une qualité impeccable et est également commercialisé dans cette qualité depuis des années. La préparation et la commercialisation de cet hydrogénosulfate de sodium sont effectuées entre-temps par le demandeur.

En principe, ce produit peut aussi être utilisé dans l'industrie des produits alimentaires. Le fait que ce produit présente une touche de jaune est toutefois considéré comme gênant.

Des analyses approfondies du demandeur ont montré que cette couleur jaune est à attribuer à des traces de sels ferreux de l'ordre de 50 à 200 ppm.

5 Toutes les tentatives pour éliminer cette coloration par l'ajout de moyens d'oxydation et des moyens de réduction ou de complexation ont échoué. La teinte de la couleur jaune peut être quelque peu modifiée par de tels ajouts mais cette teinte ne peut toutefois pas être éliminée.

10 D'autres analyses approfondies ont maintenant abouti au résultat surprenant que selon le procédé mentionné ci-dessus, de l'hydrogénosulfate de sodium préparé en continu peut être blanchi quand on ajoute comme cristaux d'ensemencement de 0,01 à 0,05 % en poids d'oxyde d'aluminium et / ou de 0,5 à 1,5 % en poids d'oxyde de magnésium et / ou de sulfate de magnésium ainsi qu'en plus, le cas
15 échéant, du sulfate de calcium.

Il est en fait mentionné dans DE 26 19 811 qu'on peut aussi utiliser comme cristaux d'ensemencement de 0,1 à 5 % en poids de sulfate de magnésium. Mais on n'a apparemment pas observé à l'époque qu'avec seulement de 0,5 à 1,5 % en poids de sulfate de magnésium ou
20 en ajoutant du sulfate de calcium, il se forme un produit qui ne présente plus cette couleur jaune indésirable.

On a en outre constaté qu'on arrive à des résultats semblables quand on utilise comme cristaux d'ensemencement de 0,01 à 0,05 % en poids d'oxyde d'aluminium et / ou de 0,5 à 1,5 % en poids
25 d'oxyde de magnésium. Dans ces cas également, on peut encore, le cas échéant, utiliser en plus du sulfate de calcium.

Ces résultats ont tout d'abord été tout à fait surprenants et peuvent peut-être être expliqués a posteriori par le fait que les cristaux d'ensemencement utilisés conformément à l'invention sont en mesure
30 d'insérer de préférence dans un réseau cristallin les impuretés présentes uniquement sous forme de traces à l'aide de sels ferreux de sorte que la majeure partie de l'hydrogénosulfate de sodium préparé a un aspect

pratiquement incolore. Le sulfate de calcium utilisé jusqu'ici à l'échelle technique n'est apparemment pas en mesure de faire cela, mais sa présence ne perturbe pas non plus le blanchiment conforme à l'invention grâce à l'oxyde d'aluminium, à l'oxyde de magnésium ou au sulfate de magnésium.

Le procédé conforme à l'invention est expliqué de manière plus détaillée dans les exemples qui suivent.

Exemple 1 (état de la technique)

Dans un réacteur de circulation maçonné qui est chauffé directement par un brûleur immergé, on a introduit par heure 1770 litres d'acide sulfurique technique ($d=1,84$) et 1933 kg de sel raffiné dans de l'hydrogénosulfate de sodium fondu. La température de la masse fondue d'hydrogénosulfate de sodium a été maintenue à 260°C par la combustion de $300\text{ m}^3/\text{h}$ d'hydrogène et $1000\text{ m}^3/\text{h}$ d'air dans le brûleur immergé. On a ajouté à la masse fondue soutirée du réacteur vers l'installation de pompage de la tour de pulvérisation 1 kg de sulfate de calcium après addition de 100 l/h d'eau. Il s'est formé l'hydrogénosulfate de sodium connu jusqu'ici qui est toutefois coloré en jaune.

20 Exemple 2

À la place de 1 kg de sulfate de calcium, on a ajouté 1 kg de Al_2O_3 (0,025 % de Al par rapport au NaHSO_4). Dans la tour de pulvérisation, la masse fondue est pulvérisée par injection d'air en gouttes qui se solidifient ensuite en perles pratiquement blanches.

25 Exemple 3

On a travaillé comme dans l'exemple 1, à l'exception du fait qu'au lieu de 1 kg de sulfate de calcium, on a ajouté 20 kg de sulfate de magnésium anhydre (ce qui correspond à 0,2 % de magnésium par rapport à l'hydrogénosulfate de sodium). Il s'est à nouveau formé des perles pratiquement blanches.

Exemple 4

On a répété l'exemple 3 mais on a toutefois ajouté à la place de 20 kg de sulfate de magnésium anhydre la même quantité d'oxyde de magnésium. On a de nouveau obtenu des perles
5 pratiquement blanches.

Les produits des exemples 2 à 4 satisfont aux exigences de pureté à l'égard de l'hydrogénosulfate de sodium comme additif pour les denrées alimentaires. Ils sont plus acceptables pour le consommateur dans l'industrie alimentaire en raison du blanchiment atteint.

REVENDEICATIONS

1. Procédé pour blanchir de l'hydrogénosulfate de sodium préparé en continu, qui se forme dans un réacteur à circulation dans la masse fondue d'hydrogénosulfate de sodium lors de la réaction
5 de chlorure de sodium et d'acide sulfurique concentré, l'acide chlorhydrique engendré et les gaz de chauffe générés par un brûleur à immersion étant soutirés à différents endroits et des cristaux d'ensemencement étant ajoutés pour la conversion rapide des phases métastables formées dans un premier temps, caractérisé en ce qu'on
10 ajoute comme cristaux d'ensemencement de 0,01 à 0,05 % en poids d'oxyde d'aluminium et / ou de 0,5 à 1,5 % en poids d'oxyde de magnésium et / ou de sulfate de magnésium ainsi qu'en plus, le cas échéant, du sulfate de calcium.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce
15 qu'on ajoute de 0,5 à 1,5 % en poids de sulfate de magnésium.

ABREGE

« Procédé pour blanchir de l'hydrogénosulfate de sodium »

Le procédé pour blanchir de l'hydrogénosulfate de sodium préparé en continu qui se forme dans un réacteur à circulation dans la

5 masse fondue d'hydrogénosulfate de sodium lors de la réaction de chlorure de sodium et d'acide sulfurique concentré, l'acide chlorhydrique engendré et les gaz de chauffe générés par un brûleur à immersion étant soutirés à différents endroits et des cristaux d'ensemencement étant

ajoutés pour la conversion rapide des phases métastables formées dans

10 un premier temps, consiste en ce qu'on ajoute comme cristaux d'ensemencement de 0,01 à 0,05 % en poids d'oxyde d'aluminium et / ou de 0,5 à 1,5 % en poids d'oxyde de magnésium et / ou de sulfate de magnésium ainsi qu'en plus, le cas échéant, du sulfate de calcium.



Numero de la demande
nationale

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

BO 8996
BE 200400441

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (IPC)
A	US 3 690 825 A (OTT REUBEN C) 12 septembre 1972 (1972-09-12) * revendications *	1,2	INV. C01D5/02 C01D5/16
A	US 2 861 868 A (STITES JR JOSEPH G ET AL) 25 novembre 1958 (1958-11-25) * revendication 1 *	1,2	
A	US 2 893 836 A (DAVIS WALTER M ET AL) 7 juillet 1959 (1959-07-07) * revendication 1 *	1,2	
A,D	DE 28 10 693 A1 (HOECHST AG) 13 septembre 1979 (1979-09-13) * le document en entier *	1,2	
A	DE 26 19 811 B1 (HOECHST AG) 15 septembre 1977 (1977-09-15) * le document en entier *	1,2	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (IPC)
			C01D
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
13 mai 2011		Van der Poel, Wim	
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			

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

BO 8996
BE 200400441

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.

13-05-2011

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 3690825 A	12-09-1972	AUCUN	
US 2861868 A	25-11-1958	AUCUN	
US 2893836 A	07-07-1959	AUCUN	
DE 2810693 A1	13-09-1979	AUCUN	
DE 2619811 B1	15-09-1977	BE 854299 A1	07-11-1977
		FR 2350302 A1	02-12-1977
		FR 2392935 A1	29-12-1978
		GB 1584702 A	18-02-1981
		GB 1584703 A	18-02-1981
		GB 1584704 A	18-02-1981
		IT 1075526 B	22-04-1985
		JP 52133899 A	09-11-1977