



MINISTRE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

N° 898.556

Classif. Internat.: C01B

Mis en lecture le:

16 -04- 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 27 décembre 19 83 à 10 h. 30*

au greffe du Gouvernement provincial d'Anvers.

ARRÊTE :

Article 1. - Il est délivré à la Sté dite : RHONE-POULENC CHIMIE DE BASE
25 quai Paul-Doumer, 92408 Courbevoie (France)

repr. par le Bureau De Rycker à Anvers

un brevet d'invention pour: Procédé d'épuration de la solution obtenue après
neutralisation de l'acide phosphorique
(Inv. : J. C. M. Lammens, A. E. Muller, G. J.F. Swaelens
et M. J. Raimbault)

qu'elle déclare avoir fait l'objet d'une demande de brevet
déposée au Grand-Duché de Luxembourg le 29 décembre 1982,
n° 84.560 au nom de PCUK Belgium dont elle est l'ayant
cause

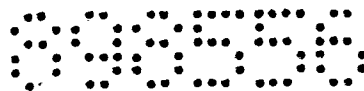
Article 2. - Ce brevet lui est délivré sans examen préalable, à ses risques et périls, sans garantie soit de la réalité, de la nouveauté ou du mérite de l'invention, soit de l'exactitude de la description, et sans préjudice du droit des tiers.

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 13 janvier 19 84
PAR DELEGATION SPECIALE:

Le Directeur

L. WUYTS



M E M O I R E D E S C R I P T I F
déposé à l'appui d'une demande de
BREVET D'INVENTION

au nom de la société :

RHONE-POULENC CHIMIE DE BASE

pour :

"Procédé d'épuration de la solution obtenue
après neutralisation de l'acide phosphorique".

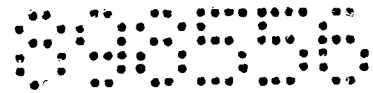
Inventeurs : Johan Cyriel Maria LAMMENS

Aernoud Ernst MULLER

Guy Jean François SWAELENS

Maurice Joseph RAIMBAULT

Priorité : Demande de brevet au Grand-Duché de Luxembourg
n° 84.560 du 29 décembre 1982 au nom de
"PCUK Belgium".



L'invention concerne un procédé d'épuration, en particulier de déferrisation, de la solution obtenue après neutralisation, au moins jusqu'à la première valence, de l'acide phosphorique préparé par voie humide, cette solution contenant de 50 à 500 ppm de Fe par rapport au P_2O_5 .

Par neutralisation de l'acide phosphorique, on obtient une solution d'un ou de plusieurs sels de phosphate. Cette solution est utilisée entre autres dans la préparation du tripolyphosphate de métal alcalin, et en particulier du tripolyphosphate de soude.

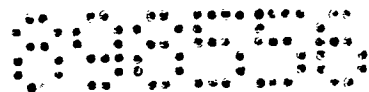
Le tripolyphosphate est un agent séquestrant puissant utilisé dans la fabrication de poudres à laver et de compositions détergentes. La plupart des poudres à laver contiennent également du perborate de soude, agent blanchissant qui devient actif dès que la température atteint $80^\circ C$. Afin de diminuer la température de lavage, on ajoute actuellement à la poudre à laver des matières qui accélèrent la décomposition du perborate, comme le tetra-acétyléthylènediamine (TAED).

Il est connu que l'ion ferrique catalyse des réactions radicalaires qui désactivent les matières accélérant la décomposition du perborate.

Or la solution susdite obtenue après une neutralisation normale de l'acide phosphorique contient de 50 à 500 ppm de Fe par rapport au P_2O_5 et la matière accélérante susdite ajoutée au tripolyphosphate préparé à partir d'une telle solution serait désactivée à courte échéance.

Pour cette raison on a cherché à diminuer la teneur en fer dans la solution susdite, de préférence jusqu'à moins de 50 ppm sur tel quel.

Le brevet américain no. 4.024.225 décrit ainsi un procédé d'épuration et en particulier de déferrisation de la solution susdite par une extraction par solvant.



La teneur en Fe peut être fortement réduite mais ce procédé est onéreux.

Selon le brevet britannique no. 1.161.693 on ne purifie pas directement la solution mais on prépare d'abord des granules de polyphosphate à partir de la solution, puis on hydrolyse ces granules et on purifie la solution de NaH_2PO_4 obtenue par addition d'oxyde de calcium. Les impuretés sont coprécipitées avec le $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Ce procédé est très compliqué et onéreux.

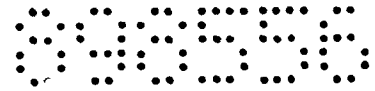
Au lieu de purifier la solution on peut également obtenir une teneur faible en Fe dans la solution en agissant sur la neutralisation elle-même. Le brevet suédois no. 352.871 et le brevet roumain no. 58.342 décrivent par exemple des techniques de neutralisation en multiples étapes afin d'obtenir une précipitation optimale du Fe sous forme de phosphate de fer, et le brevet britannique no. 1.177.569 décrit par exemple une neutralisation partielle à l'ammoniac. Tous ces procédés sont cependant compliqués et onéreux et ne permettent pas toujours d'obtenir une teneur en Fe aussi faible que désirée.

L'invention a pour but de remédier à ces inconvénients et de procurer un procédé d'épuration de la solution obtenue après neutralisation de l'acide phosphorique, simple économique et efficace.

Dans ce but, on ajoute à la solution susdite 1 à 50 kg de calcaire en poudre par m^3 de solution, après quoi on sépare le précipité obtenu du reste de la solution.

Dans une forme de réalisation particulière de l'invention, on ajoute à la solution susdite 5 à 20 kg de calcaire en poudre par m^3 de solution.

Dans une forme de réalisation efficace de l'invention, on ajoute à la solution un calcaire en poudre ayant



- 4 -

une granulométrie de 75 % en poids inférieur à 10 μm .

On peut ajouter le calcaire à la solution aussi bien avant qu'après qu'on ait séparé la solution du précipité formé lors de la neutralisation. On peut utiliser une installation de neutralisation existante. Si on ajoute le calcaire après élimination du précipité de neutralisation, on peut recycler le précipité calcaire qui se forme lors de l'épuration vers la préparation de l'acide phosphorique, évitant ainsi des pertes d'anhydride phosphorique.

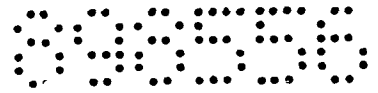
D'autres détails et avantages de l'invention ressortiront de la description donnée ci-après d'un procédé d'épuration de la solution obtenue après neutralisation de l'acide phosphorique, selon l'invention. Cette description n'est donnée qu'à titre d'exemple non-limitatif.

Afin d'épurer, et en particulier de déferriser la solution de sels de phosphate obtenue après la précipitation lors de la neutralisation de l'acide phosphorique préparé par voie humide, on ajoute 1 à 50 kg de calcaire, contenant essentiellement du CaCO_3 , par m^3 de solution.

Cette neutralisation est effectuée d'une manière connue, par exemple à l'aide d'hydroxyde de soude, mais au moins jusqu'à la première valence.

Si on désire préparer du tripolyphosphate de soude on neutralise jusqu'à un degré de 82 %, c'est-à-dire jusqu'à obtention d'un mélange contenant deux parts de Na_2HPO_4 et une part de NaH_2PO_4 . On peut cependant aussi neutraliser jusqu'à un degré de 50 % seulement si on désire obtenir du NaH_2PO_4 , jusqu'à un degré de 100 % si on désire obtenir du Na_2HPO_4 ou jusqu'à un degré de 150 % si on désire obtenir du Na_3PO_4 .

Lors de cette neutralisation il se forme un précipité contenant la plupart des impuretés et contenant du phosphate



de fer, d'aluminium et de magnésium.

On peut ajouter le calcaire avant de séparer le précipité de la solution. On peut également d'abord filtrer la solution avant d'ajouter le calcaire au filtrat.

La solution en présence du précipité ou ce filtrat contient encore 100 à 300 g de P_2O_5 par litre, entre 50 et 500 ppm de Fe en solution par rapport au P_2O_5 , et de 1 à 5 % de fluor par litre.

Le fer qui est maintenu en solution par complexation à l'ion fluor, est décomplexé par l'addition du calcaire, l'ion fluor étant adsorbé sur le calcaire. Ce fer est entraîné par coprécipitation avec le précipité qui se forme par réaction du calcaire et de la solution de phosphate de métal alcalin.

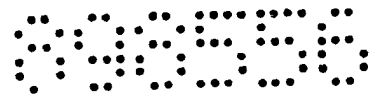
On ajoute le calcaire dans une quantité tellement minime qu'il n'a pratiquement pas d'influence neutralisante. Une quantité économique de calcaire ajouté est située entre 5 et 20 kg par m^3 de solution et on ajoute de préférence 10 kg de calcaire par m^3 de solution.

Le calcaire ajouté se trouve sous forme de poudre ayant de préférence une granulométrie de 75 % en poids inférieur à 10 μm .

Après séparation du précipité et du reste de la solution et éventuellement filtration des solides en suspension dans la solution, l'on obtient une solution de phosphate n'ayant plus qu'une teneur de 5 à 50 ppm de Fe par rapport au P_2O_5 de la solution.

Cette solution épurée obtenue peut ensuite être évaporée à sec ou atomisée. Après calcination on obtient un phosphate par exemple du tripolyphosphate de soude, ne contenant que 10 à 50 ppm de fer.

Dans le cas où le calcaire a été ajouté après élimination du précipité de la neutralisation, le



précipité d'origine calcaire de l'épuration peut être recyclé vers la préparation d'acide phosphorique.

Les exemples suivants illustrent le procédé décrit ci-avant.

Exemple 1.

On ajoute au jus sodique obtenu après neutralisation par du NaOH de l'acide phosphorique obtenu par voie humide du calcaire broyé (75 % en poids plus fin que 10 μ m) dans une proportion de 10 kg de calcaire par m³ de jus. La neutralisation a été effectuée jusqu'à un degré de 82 %. Le précipité obtenu n'a pas été séparé du jus avant l'addition du calcaire. Le jus contient 28 % en poids de P₂O₅, 2,5 % en poids de F par rapport au P₂O₅ et 100 ppm de Fe par rapport au P₂O₅ en solution.

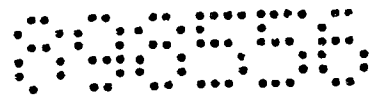
Après 30 minutes de réaction, sous agitation, le précipité est filtré dans un filtre-presse.

Le jus filtré est concentré jusqu'à une teneur de 480 g de P₂O₅ par litre, injecté dans un four rotatif et calciné à 400 à 550 °C.

La poudre ainsi obtenue contient 56,5 % de P₂O₅, 35 ppm de Fe et 100 ppm de Ca.

Exemples 2 à 6.

On répète l'exemple 1 mais à partir d'un jus sodique contenant 170 g/l de P₂O₅ et 70 ppm de Fe par rapport de P₂O₅ en solution et en ajoutant différentes quantités de calcaire. On obtient un jus ayant les teneurs en Fe et en P₂O₅ données ci-après :



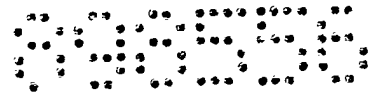
exemple	calcaire ajouté en kg/m ³	ppm de Fe par rapport au P ₂ O ₅	P ₂ O ₅ en g/l
2	5	48	175
3	10	43	176
4	20	35	172
5	30	33	165
6	50	33	151

Exemple 7.

On ajoute au filtrat sodique obtenu après neutralisation jusqu'à un degré de 82 % par du NaOH de l'acide phosphorique obtenu par voie humide et après filtration dans un filtre-presse, 10 kg de calcaire broyé (75 % en poids plus fin que 10 µm) par m³ de filtrat. Ce filtrat contient 20 % en poids de P₂O₅, 3 % en poids de F par rapport au P₂O₅ et 100 ppm de Fe par rapport au P₂O₅.

Le calcaire est intensivement mélangé au filtrat et après deux heures de contact, le précipité d'épuration est filtré dans un filtre-presse. Le jus obtenu ne contient que 20 ppm de Fe par rapport au P₂O₅ en solution. Le précipité est recyclé.

Après concentration du jus et calcination dans un four rotatif, on obtient un tripolyphosphate en poudre ayant une teneur de 30 ppm de Fe.

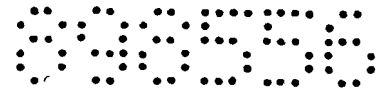


Exemples 8 à 15.

On répète l'exemple 7 mais à partir d'un jus sodique contenant 191 g/l de P_2O_5 et 80 ppm de Fe par rapport au P_2O_5 en solution et en ajoutant différentes quantités de calcaire. On obtient un jus ayant les teneurs en Fe et en P_2O_5 données ci-après :

exemple	calcaire ajouté en kg/m^3	ppm de Fe par rapport au P_2O_5	P_2O_5 en g/l
8	1	52	209
9	5	20	215
10	10	15	207
11	20	13	205
12	30	13	182
13	40	14	178
14	50	14	175
15(a)	100	12	165

(a) Cet exemple n'est pas selon l'invention.



REVENDEICATIONS

1. Procédé d'épuration, en particulier de déferrisation, de la solution obtenue après neutralisation, au moins jusqu'à la première valence, de l'acide phosphorique préparé par voie humide, cette solution contenant de 50 à 500 ppm de Fe par rapport au P_2O_5 , caractérisé en ce qu'on ajoute à la solution susdite 1 à 50 kg de calcaire en poudre par m^3 de solution, après quoi on sépare le précipité obtenu du reste de la solution.

2. Procédé selon la revendication précédente, caractérisé en ce qu'on ajoute à la solution susdite 5 à 20 kg de calcaire en poudre par m^3 de solution.

3. Procédé selon la revendication précédente, caractérisé en ce qu'on ajoute à la solution environ 10 kg de calcaire par m^3 de solution.

4. Procédé selon l'une ou l'autre des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'on ajoute à la solution un calcaire en poudre ayant une granulométrie de 75 % en poids inférieur à 10 μm .

5. Procédé selon l'une ou l'autre des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'on ajoute le calcaire à la solution après en avoir séparé le précipité formé lors de la neutralisation.

6. Procédé d'épuration de la solution obtenue après neutralisation de l'acide phosphorique comme décrit ci-avant.

27 DEC. 1983