

Brevet N°

87 1 6 8

du 18 mars 1988

Titre délivré 23 AOUT 1988

GRAND-DUCHÉ DE LUXEMBOURG



Monsieur le Ministre
de l'Économie et des Classes Moyennes
Service de la Propriété Intellectuelle
LUXEMBOURG

Demande de Brevet d'Invention

I. Requête

Industrial Quimica del Nalon S.A., Avenida de Galicia 31, 33005 Oviedo, (2)
Espagne et Empresa Nacional de Fertilizantes S.A., Prim 12, 28004 Madrid, (2)
Espagnée, représentées par Monsieur Jean Waxweiler, 55 rue des Bruyères,
Howald, agissant en qualité de mandataire (3)

dépose(nt) ce dix-huit mars mil neuf cent quatre-vingt-huit (4)
à 15,00 heures, au Ministère de l'Économie et des Classes Moyennes, à Luxembourg:

1. la présente requête pour l'obtention d'un brevet d'invention concernant:
Procédé d'obtention de sels et d'acides dissous au moyen de (5)
résines échangeuses d'ions.

2. la description en langue française de l'invention en trois exemplaires;
3. 2 planches de dessin, en trois exemplaires;
4. la quittance des taxes versées au Bureau de l'Enregistrement à Luxembourg, le 18.03.1988;
5. la délégation de pouvoir, datée de Madrid le 07.03.1988;
6. le document d'ayant cause (autorisation);

déclare(nt) en assumant la responsabilité de cette déclaration, que l'(es) inventeur(s) est (sont): (6)
Manuel Olivo Gonzalez, Pedro Masaveu 1, 33007 Oviedo, Espagne
Manuel Bravo, Avenida de Burgos 27, 28036 Madrid, Espagne

revendique(nt) pour la susdite demande de brevet la priorité d'une (des) demande(s) de (7)
brevet déposée(s) en (8) Espagne

le (9) 18 mars 1987

sous le N° (10) 8700769

au nom de (11) Industrial Quimica del Nalon S.A. et Empresa Nacional de Fertilizantes S.A.

élit(é)lissent) domicile pour lui (elle) et, si désigné, pour son mandataire, à Luxembourg (12)
55 rue des Bruyères, Howald

solicite(nt) la délivrance d'un brevet d'invention pour l'objet décrit et représenté dans les annexes susmentionnées,
avec ajournement de cette délivrance à mois. (13)

Le déposant / mandataire: (14)

II. Procès-verbal de Dépôt

La susdite demande de brevet d'invention a été déposée au Ministère de l'Économie et des Classes Moyennes,
Service de la Propriété Intellectuelle à Luxembourg, en date du: 18.03.1988

à 15,00 heures



Pr. le Ministre de l'Économie et des Classes Moyennes,

Le chef du service de la propriété intellectuelle,

A 68007

EXPLICATIONS RELATIVES AU FORMULAIRE DE DÉPÔT

(1) s'il y a lieu "Demande de certificat d'addition au brevet principal, à la demande de brevet principal No du". (2) Inscrire les nom, prénom, profession, adresse du demandeur, lorsque celui-ci est un particulier ou les dénomination sociale, forme juridique, adresse du siège social, lorsque le demandeur est une personne morale - (3) inscrire les nom, prénom, adresse du mandataire agréé, conseil en propriété industrielle, muni d'un pouvoir spécial, s'il y a lieu: "représenté par agissant en qualité de mandataire" - (4) date de dépôt en toutes lettres - (5) titre de l'invention - (6) inscrire les noms, prénoms, adresses des inventeurs ou l'indication "voir) désignation séparée (suivra)", lorsque la désignation se fait ou se fera dans un document séparé, ou encore l'indication "ne pas mentionner", lorsque l'invention est une invention internationale (PCT) - (7) brevet, certificat d'addition, modèle d'utilité, brevet européen (CBE), protection internationale (PCT) - (8) Etat dans lequel le premier dépôt a été effectué ou, le cas échéant, Etats désignés dans la demande européenne ou internationale prioritaire - (9) date du premier dépôt - (10) numéro du premier dépôt complété, le cas échéant, par l'indication de l'office récepteur CBE/PCT - (11) nom du titulaire du premier dépôt - (12) adresse du domicile effectif ou élu au Grand-Duché de Luxembourg - (13) 2, 6, 12 ou 18 mois - (14) signature du demandeur ou du mandataire agréé.

Brevet N°

87 1 6 8

du 18 mars 1988

Titre délivré

GRAND-DUCHÉ DE LUXEMBOURG



Monsieur le Ministre
de l'Économie et des Classes Moyennes
Service de la Propriété Intellectuelle
LUXEMBOURG

EPA EPO-OEB	
DG 1	
Reçu:	
02-06-1988	
06	ANL ZEICHN.

Demande de Brevet d'Invention

I. Requête

Industrial Quimica del Nalon S.A., Avenida de Galicia 31, 33005 Oviedo, (2)
Espagne et Empresa Nacional de Fertilizantes S.A., Prim 12, 28004 Madrid,
Espagnée, représentées par Monsieur Jean Waxweiler, 55 rue des Bruyères,
Howald, agissant en qualité de mandataire (3)

dépose(nt) ce dix-huit mars mil neuf cent quatre-vingt-huit (4)
à 15,00 heures, au Ministère de l'Économie et des Classes Moyennes, à Luxembourg:

1. la présente requête pour l'obtention d'un brevet d'invention concernant:

Procédé d'obtention de sels et d'acides dissous au moyen de (5)
résines échangeuses d'ions.

2. la description en langue française de l'invention en trois exemplaires;

3. 2 planches de dessin, en trois exemplaires;

4. la quittance des taxes versées au Bureau de l'Enregistrement à Luxembourg, le 18.03.1988;

5. la délégation de pouvoir, datée de Madrid le 07.03.1988;

6. le document d'ayant cause (autorisation);

déclare(nt) en assumant la responsabilité de cette déclaration, que l'(es) inventeur(s) est (sont): (6)

Manuel Olivo Gonzalez, Pedro Masaveu 1, 33007 Oviedo, Espagne
Manuel Bravo, Avenida de Burgos 27, 28036 Madrid, Espagne

revendique(nt) pour la susdite demande de brevet la priorité d'une (des) demande(s) de (7)
brevet déposée(s) en (8) Espagne

le (9) 18 mars 1987

sous le N° (10) 8700769

au nom de (11) Industrial Quimica del Nalon S.A. et Empresa Nacional de Fertilizantes S.A.

élit(é) domicile pour lui (elle) et, si désigné, pour son mandataire, à Luxembourg
55 rue des Bruyères, Howald (12)

sollicite(nt) la délivrance d'un brevet d'invention pour l'objet décrit et représenté dans les annexes susmentionnées,
avec ajournement de cette délivrance à mois. (13)

Le déposant / mandataire: (14)

II. Procès-verbal de Dépôt

La susdite demande de brevet d'invention a été déposée au Ministère de l'Économie et des Classes Moyennes,
Service de la Propriété Intellectuelle à Luxembourg, en date du: 18.03.1988

à 15,00 heures



Pr. le Ministre de l'Économie et des Classes Moyennes,

Le chef du service de la propriété intellectuelle,

A 68007

EXPLICATIONS RELATIVES AU FORMULAIRE DE DÉPÔT.

(1) s'il y a lieu "Demande de certificat d'addition au brevet principal, à la demande de brevet principal No. du" - (2) inscrire les nom, prénom, profession, adresse du demandeur, lorsque celui-ci est un particulier ou les dénomination sociale, forme juridique, adresse du siège social, lorsque le demandeur est une personne morale - (3) inscrire les nom, prénom, adresse du mandataire agréé, conseil en propriété industrielle, muni d'un pouvoir spécial, s'il y a lieu: "représenté par agissant en qualité de mandataire" - (4) date de dépôt en toutes lettres - (5) titre de l'invention - (6) inscrire les noms, prénoms, adresses des inventeurs ou l'indication "(voir) désignation séparée (suivra)", lorsque la désignation se fait ou se fera dans un document séparé, ou encore l'indication "ne pas mentionner", lorsque l'inventeur signe ou signera un document de non-mention à joindre à une désignation ou, le cas échéant, États désignés dans la demande européenne ou internationale prioritaire - (9) date du premier dépôt - (10) numéro du premier dépôt complété, le cas échéant, par l'indication de l'office récepteur CBE/PCT - (11) nom du titulaire du premier dépôt - (12) adresse du domicile effectif ou élu au Grand-Duché de Luxembourg - (13) 2, 6, 12 ou 18 mois - (14) signature du demandeur ou du mandataire agréé.

B01 J

REVENDICATION DE PRIORITÉ

L- 3221

Dépôt de la demande de brevet

en Espagne

du 18 mars 1987

sous le numéro 8700769

M E M O I R E D E S C R I P T I F

DEPOSE A L'APPUI D'UNE DEMANDE

DE BREVET D'INVENTION

AU GRAND-DUCHE DE LUXEMBOURG

par: Industrial Quimica del Nalon S.A. + Empresa Nacional de Ferti
Avenida de Galicia 31 lizantes S.A.
33005 Oviedo Prim 12
Espagne 28004 Madrid
Espagne

pour: Procédé d'obtention de sels et d'acides dissous
au moyen de résines échangeuses d'ions.

PROCEDE D'OBTENTION DE SELS ET D'ACIDES DISSOUS
AU MOYEN DE RESINES ECHANGEUSES D'IONS

Le procédé selon la présente invention a pour objet l'utilisation de résines échangeuses d'ions, de nature cationique, pour réaliser des échanges d'ions entre des solutions salines et acides et obtenir des solutions d'autres produits.

La résine échangeuse d'ions est un copolymère de styrène et de sulfonate de divinylbenzène, de structure macroporeuse, qui se présente sous forme solide de sphères d'un diamètre approximatif de 0,6 mm. Différentes fabrications de ce type de résines sont disponibles sur le marché mondial.

De telles résines résistent aux changements osmotiques créés par le contact avec des solutions de concentrations différentes, sans subir de changement physique altérant leur forme. Elles peuvent passer de la forme acide à la forme saline et inversement, un nombre indéfini de fois, en maintenant leurs structure et résistance vis-à-vis de l'action oxydante ou réductrice de solutions quelconques.

Les résines échangeuses d'ions cationiques sont des acides sulfoniques et se comportent comme un acide fort. En contact avec une solution d'un sel, il s'établit un équilibre acide/sel qui peut se représenter selon l'équation réversible :



dans laquelle (RH) est la résine de forme acide ; (RK) est la résine de forme saline ; (K) est le cation du sel en solution ; (A) est l'anion du sel en solution, et (H) est l'ion hydrogène ou un cation distinct du cation (K).

On dit qu'une résine échangeuse d'ions se charge, lorsqu'elle passe à la forme saline, et se régénère lorsqu'elle passe à la forme acide.

Quand une résine échangeuse d'ions de forme acide est disposée sous forme d'une colonne suffisamment haute dans un récipient adéquate, et qu'une solution d'un sel tel que le chlorure de potassium (KCl) circule lentement, du bas vers le haut, à travers la résine immobile, il se produit des échanges d'ions entre la résine et la solution qui tendent à établir un équilibre physico-chimique en chaque point de la colonne. En conséquence de l'échange d'ions, la solution devient plus acide au fur et à mesure qu'elle avance, à travers la résine qui transforme tout le sel en acide, et la résine se charge avec le cation correspondant. Il s'établit ainsi dans la colonne un gradient de concentration de sel descendant depuis le haut dans une zone dans laquelle se présente seulement une résine sous forme acide, et une solution de l'acide correspondant au sel introduit, et à la fin, il ne reste plus que la résine chargée et une solution saline.

La zone d'échange d'ions qui s'établit avance dans la colonne, progresse vers le haut, au fur et à mesure que la solution de sel est alimentée par la partie inférieure, de sorte que la résine se charge en présence de la solution saline et génère une solution de l'acide correspondant au sel qui s'extraît par la partie supérieure.

La concentration de l'anion correspondant au sel qui est alimenté, se maintient pratiquement constante sur toute la colonne avec de petites variations dues aux degrés distincts de solvation de la résine en milieux acide et salin.

La hauteur de la zone d'échange ionique dans la colonne dépend de l'affinité de la résine pour le cation du sel par rapport à l'ion hydrogène. Cette affinité est plus grande en valeur, si le cation présente des volumes et des valences importants.

Si on inverse le sens de la circulation de la solution qui immerge la résine en alimentant la solution d'acide par la partie supérieure de la colonne et en l'extrayant par le bas

de celle-ci, la zone d'échange ionique se déplace vers le bas dans le même sens que la solution et la résine se régénère sous forme réversible. Dans ce cas, l'amplitude de la zone d'échange d'ions est distincte en fonction de l'affinité
5 différente de la résine pour les cations H^+ et K^+ .

En accord avec le comportement décrit, si sur une résine cationique régénérée, disposée en forme de colonne de hauteur suffisante, une solution saline passe dans le sens ascendant
10 et à une vitesse convenable :

- la résine se charge progressivement dans le sens ascendant à l'intérieur de la colonne ;
- la zone d'échange ionique représente un volume défini de
15 résine à l'intérieur de la colonne, cela en fonction du type de cations à échanger entre la résine et la solution ;
- la zone d'échange ionique se déplace à l'intérieur de la colonne dans le même sens que la solution, et
- au-dessus de la zone d'échange ionique se produit une
20 solution de l'acide correspondant au sel qui est introduit.

La quantité d'acide produite conserve la stoechiométrie avec la résine chargée. Les résines échangeuses d'ions macroporeuses actuellement disponibles présentent des
25 capacités d'échange voisines à deux équivalents par litre.

Si l'on inverse le sens de circulation des solutions à l'intérieur de la colonne, en introduisant une solution acide
30 par la partie supérieure de la colonne et en extrayant la solution saline par la partie inférieure :

- la zone d'échange ionique se déplace progressivement vers le bas en même temps que la résine se régénère, et
- 35 - il se produit une solution saline en quantité qui garde la stoechiométrie avec la résine régénérée.

Comme il est dit ci-dessus, l'objet de l'invention est un procédé pour l'obtention de sels et acides en solution, basé sur l'échange ionique avec des résines échangeuses d'ions en étapes séparées, ce qui donne lieu aux avantages mentionnés dans les paragraphes suivants.

Le procédé de l'invention permet la réalisation d'unités de production susceptibles d'un haut degré d'automatisation. Il permet également une régulation indépendante des étapes du procédé. Il permet de réaliser le procédé d'échange d'ions à une température voisine de la température ambiante en demandant une énergie minime ; on peut opérer à des températures plus hautes avec la seule limitation de ne pas endommager la résine dans les conditions propres à chaque cas.

L'utilisation, dans le procédé selon l'invention, de résines échangeuses d'ions macroporeuses, à base de copolymères de styrène et de sulfonate de divinylbenzène, hautement résistantes aux chocs osmotiques, permet d'opérer avec des solutions concentrées sans altérer la structure de la résine avec l'avantage qu'elle comporte dans l'obtention de produits cristallisés. Ce type de résine est très résistant vis-à-vis de la désagrégation, de sorte qu'elle peut résister à un grand nombre de cycles sans subir une détérioration significative. La petite proportion de fines qui se produit inévitablement dans l'utilisation de la résine, se sépare normalement lors des opérations de lavage de celle-ci.

La résine échangeuse d'ions est de préférence une résine cationique formée par un copolymère de styrène et de sulfonate de divinylbenzène en forme de sphères de 0,6 mm de diamètre moyen, bien que l'on puisse également utiliser dans ce procédé d'autres types de résines incluant les résines anioniques, présentant une forme similaire et résistant dans les conditions physico-chimiques du procédé.

Fondamentalement, le procédé consiste à réaliser la charge et la régénération de la résine en deux étapes séparées et dans des colonnes différentes, et pour sa description, on se référera aux dessins annexés sur lesquels :

5

La figure 1 est une représentation schématique d'un exemple d'organisation du dispositif et éléments qui interviennent dans le procédé de l'invention dans une première forme de réalisation, et

10

La figure 2 est une représentation schématique similaire à la première, d'une seconde forme de réalisation.

15 Dans une première colonne se réalise le chargement de la résine avec un sel en solution, en même temps que se génère une solution de l'acide correspondant au sel. Sur les figures annexées, cette colonne est désignée par la référence (10).

20 Cette colonne (10), comme représentée schématiquement, est un récipient de forme cylindrique disposé verticalement. A ses extrémités supérieure et inférieure sont prévues des vannes d'isolement et de transfert de la résine. Près de l'extrémité inférieure et latéralement, se trouve une tubulure (11) pour
• alimentation de la solution saline, et au voisinage de
• 25 l'extrémité supérieure, se trouve une autre tubulure (12) pour l'extraction de la solution acide (ou saline) qui est générée dans le processus. Des distributeurs tubulaires connectés intérieurement, permettent d'obtenir un flux uniforme des solutions qui circulent à travers la résine sur toute la
30 section de la colonne. Les distributeurs sont prévus pour permettre le passage des liquides et retenir la résine, et ensuite, le mouvement de la résine dans la colonne.

35 Les dimensions en diamètre et hauteur de la colonne (10) peuvent varier dans de larges limites, en fonction de la capacité de production prévue.

Pour une meilleure clarté de l'exposé, la description du procédé pour l'étape de charge de la résine sera faite en utilisant une solution de chlorure de potassium comme solution saline. Le chlorure de potassium (KCl) se prépare en solution 3N, à température ambiante (20°C) et est libre d'impuretés solides en solution qui peuvent perturber l'opération ou endommager la résine.

Dans la première étape du procédé objet de l'invention, on commence par remplir la colonne de charge (10) avec une résine échangeuse d'ions, sous forme acide et par immerger celle-ci dans de l'acide chlorhydrique en solution 3N contenu dans un récipient (13). Une fois que la colonne (10) est remplie, on ferme les vannes de transit de la résine et on alimente la solution de chlorure de potassium 3N par la tubulure inférieure (11) de la colonne et on extrait la solution d'acide chlorhydrique par la supérieure (12).

Le processus de l'alimentation de la solution saline se règle, par équivalence, en considérant que l'on a un volume de résine contenu dans la colonne par heure quand on opère avec la solution de chlorure de potassium 3N. La condition qui définit le degré d'alimentation de solution de sel est l'obtention d'une zone courte et bien différenciée, d'échange d'ions, à l'intérieur de la colonne, au-dessus de laquelle, seule coexistent la résine en forme acide et la solution d'acide correspondant au sel que l'on alimente ; et au-dessous de laquelle coexistent la résine chargée (RK) et la solution du sel que l'on alimente. De telles conditions varient, entre autres paramètres, en fonction de la concentration du sel, de l'affinité physico-chimique du cation du sel (K+) pour la résine, en relation avec la possibilité de substitution de (H+) et la courbe granulométrique de la résine.

Au fur et à mesure que la solution de sel est alimentée, la zone d'échange ionique se déplace depuis la base de la colonne vers le haut, en générant une quantité d'acide chlorhydrique en solution équivalente à celle de la résine qui se charge.

Quand la zone d'échange ionique arrive à proximité de la tubulure supérieure (12), par lequel s'extrait la solution de l'acide chlorhydrique, l'alimentation de sel est arrêtée. De cette manière, toute la résine située dans la colonne est chargée sous forme (RK) au-dessous de la zone d'échange ionique.

Une fois que la résine contenue dans la colonne (10) est chargée sous forme (RK), les vannes d'admission et de sortie des solutions sont fermées, et on procède à la circulation du volume de résine régénérée correspondant à un cycle. Ce volume de résine régénérée arrive dans un récipient (13), disposé au-dessus de la colonne (10) et connecté au moyen d'une vanne. La résine est immergée par la solution d'acide provenant du procédé, qui pénètre par le tuyau (17) selon les explications qui suivent. A travers la vanne du fond de la colonne s'extrait une résine chargée de forme (RK).

Au cours de cette opération, la zone d'échange ionique qui initialement était au voisinage de la tubulure supérieure (12), descend au fur et à mesure que la résine circule jusqu'à atteindre le niveau de la tubulure inférieure (11). A ce moment, la circulation de la résine dans la colonne est arrêtée par les vannes correspondantes. Le volume de résine circulante est maintenu constant au cours de chaque cycle pour faciliter l'opération.

Ensuite, il se produit de nouveau l'ouverture des vannes d'admission et de sortie des solutions, et on alimente la solution de sel jusqu'à ce que la zone d'échange ionique se situe à proximité de la tubulure supérieure (12) de la colonne.

Dans ce mode de réalisation, au cours de la première étape du procédé et des cycles répétitifs ultérieurs, la résine régénérée de forme acide (RH) se transforme en résine chargée de forme saline (RK), et la solution saline qui est alimentée se transforme en solution de l'acide correspondant.

La quantité totale de sel en solution alimentée à chaque cycle est la quantité nécessaire pour charger la quantité de résine qui circule, plus la quantité de sel qui sort de la colonne en accompagnant la résine à chaque cycle. Pour sa
5 part, la quantité d'acide sous forme de solution qui se déplace à chaque cycle, est la quantité stoechiométrique équivalente à la quantité de résine qui se charge, plus la quantité d'acide qui entre dans la colonne pour immerger la résine à chaque cycle.

10

Pour assurer que la zone d'échange ionique se déplace dans la colonne à chaque cycle entre les limites établies, et afin de garantir que dans la colonne, la solution d'acide ne sera pas contaminée avec le sel et la résine chargée (RK) ni avec la
15 résine (RH), on installe des détecteurs d'ions au voisinage desdites limites. Les données de ces détecteurs sont utilisées pour ajuster la quantité de solution de sel alimentée à chaque cycle.

20

La première étape du procédé selon l'invention est valable, non seulement pour transformer un sel en acide correspondant, mais sert également pour transformer un sel en un autre sel du même anion. Dans ce cas, la résine que l'on alimente dans la colonne (10) à chaque cycle doit être chargée avec le cation
25 correspondant au sel que l'on désire obtenir. Ainsi, si la résine est chargée avec du sodium, sous forme de (RNa), et que l'on alimente dans la colonne une solution de chlorure de potassium (KCl), on obtient une solution de chlorure de sodium (NaCl) et une résine chargée de potassium (RK). Dans ce
30 cas, la limite de concentration des solutions qui interviennent est déterminée par la solubilité du sel le moins soluble.

35

Dans le procédé selon l'invention, la résine et les solutions circulent toujours à contre-courant. Dans l'exemple exposé, la résine circule vers le bas et les solutions vers le haut, à l'intérieur de la colonne (10), mais on peut intervertir ces sens. Pour établir le sens de circulation, on utilise le

critère selon lequel la solution la moins dense doit être dans la partie haute de la zone pour éviter les perturbations de la zone d'échange d'ions par des courants de convection provoqués par la différence de densités.

5

La résine chargée sous forme (RK) qui sort de la colonne (10) à chaque cycle, est aspergée par la solution du sel employée pour la charger. Avant de transférer cette résine dans une seconde colonne (20), pour réaliser la seconde étape du procédé, il est nécessaire de séparer convenablement l'anion de ce sel de la résine, pour éviter les contaminations salines dans les produits à obtenir. Par exemple, sur la figure 1, la résine accompagnant la solution saline qui est extraite de la colonne (10), est transférée dans un récipient (14) en forme de colonne verticale. Ce récipient est équipé d'un double fond en forme de tamis qui retient la résine et laisse passer les liquides. Dans un premier temps, la solution de sel est extraite par le tuyau (15), et est lavée avec de l'eau qui pénètre par la canalisation (16) pour éliminer le sel. La solution diluée de sel s'extraît par le tuyau (15) et peut être employée pour dissoudre plus de sel, et être réutilisée une fois que la concentration est ajustée.

La résine après lavage et séchage est extraite du récipient (14) et est disponible pour son utilisation dans la seconde étape du procédé. Pour cela, elle est transférée dans un récipient (23) et une solution de sel la véhicule dans la colonne (20) par le tuyau (27).

La seconde étape du procédé selon l'invention consiste en un échange d'ions entre la résine chargée lors de la première étape du procédé, et un acide ou un sel en solution avec un anion et un cation différents de ceux utilisés dans la première étape. Le procédé d'échange ionique se produit dans la colonne (20) de construction et de forme semblable à celles de la première colonne (10).

Le mécanisme d'opération de cette seconde étape est analogue à celui de la première, mais à l'envers. Le volume de résine correspondant à chaque cycle et provenant de la première étape, est introduit dans la colonne (20), aspergé avec une solution du sel obtenu de la même manière. Dans le même temps que la résine chargée sous forme (RK) est introduite par la partie inférieure de la colonne, un même volume de résine régénérée est extrait de la partie supérieure. A chaque cycle, la zone d'échange ionique établie se déplace de la partie inférieure de la colonne, à la partie supérieure.

Avec la zone d'échange ionique à la partie supérieure de la colonne (20), et les vannes de transfert fermées, on alimente la solution d'acide par la tubulure supérieure (21) en même temps qu'est extraite la solution de sel correspondante par tubulure inférieure (22). La solution d'acide alimentée régénère le volume de résine ~~introduit~~ dans la colonne (20) en un cycle. Ainsi, la zone d'échange ionique se déplace vers la partie inférieure de la colonne où elle se trouve avant l'introduction de la résine, et il se génère une quantité de sel équivalente au volume de résine régénérée.

La concentration molaire de l'acide qui est alimentée correspond approximativement à la concentration du sel que l'on obtient, et est limitée par la concentration de saturation du composant le plus insoluble à la température d'opération.

Si l'on emploie une dissolution d'un sel pour régénérer la résine, le mécanisme d'échange se produit de façon similaire et l'on obtient cette fois de la résine sous forme acide (RH) correspondant au sel.

La circulation de la résine et de la solution à chaque cycle peuvent être synchronisées au cours des deux étapes du processus.

La résine régénérée qui sort de la colonne (20) à chaque cycle est aspergée par la solution d'acide ou de sel employé pour sa régénération. Avant de transférer cette résine à la première colonne (10) pour réaliser la première étape du procédé et fermer le cycle de la résine, il est nécessaire de séparer convenablement la solution d'aspersion. Pour cela, la résine et la solution d'aspersion, sont transférées dans un récipient (24) en forme de colonne de forme similaire à celle du récipient (14) décrit précédemment. Ensuite, la solution se recycle par le tuyau (25), et la résine est lavée avec de l'eau qui pénètre par la canalisation (16) pour éliminer convenablement l'anion de la solution.

La résine lavée et essorée est transportée dans le récipient (13) en solution d'acide ou de sel obtenu dans la colonne (10) qui pénètre par le tuyau (17) ce qui la rend disponible pour passer à la première étape du procédé.

Dans une seconde forme de réalisation du procédé selon l'invention, il est possible de séparer la solution de sel de la résine par déplacement avec la solution d'un autre sel obtenu dans la seconde étape du procédé. Le schéma de fonctionnement de cette seconde forme de réalisation est représenté sur la figure 2.

La résine chargée sous forme (RK) qui sort à chaque cycle d'une première colonne (100) est transférée dans un récipient (130) en forme de colonne, de caractéristiques et de forme similaires à celles de la colonne (100). Ensuite, on alimente dans ce récipient (130), par la tubulure inférieure (140), un volume de sel dissous obtenu dans une seconde colonne (200) dans la seconde étape du procédé, égal au volume de solution de sel introduit avec la résine précédemment dans la colonne (100). Simultanément, on extrait à travers la tubulure supérieure (150) du récipient (130) le volume correspondant de solution saline qui entre avec la résine.

Entre les solutions de sel dans le récipient (130) s'établit une zone de mélange saline, dans laquelle les deux anions présentent des degrés de concentration inversés, et au-dessus de laquelle la solution alimentée coexiste avec la solution dans la résine. La résine ne subit pas de transformations dans cette phase.

Ladite zone de mélange saline se déplace à chaque cycle d'une extrémité à une autre du récipient (130) à l'intérieur de limites établies pour qu'elle ne soit extraite avec les matériaux extraits. Au début du transfert de résine, la zone de mélange saline se trouve dans la partie haute du récipient (130), lequel est maintenu toujours plein de résines immergées par les solutions salines. Dans la phase de circulation, la résine sortant de (130) entre à travers une vanne dans la colonne (200).

Dans la seconde étape du procédé, il se produit aussi la séparation de la solution de la résine par déplacement avec une autre solution. Dans ce cas, l'opération se réalise en un récipient (230), dont la forme et le fonctionnement sont similaires à ceux de (130) antérieurement décrits. Dans chaque cycle, la résine correspondante qui sort de la colonne (200) est introduite dans un récipient (230) par la partie inférieure, en même temps que sort un volume égal par la partie supérieure de celui-ci. Le déplacement de la solution qui entre dans le récipient avec la résine, se réalise à chaque cycle par la tubulure supérieure (250) et à contre-courant avec la résine, on alimente une quantité équivalente de solution acide (ou de sel) produite dans la colonne (100) dans la première étape du procédé. Le mécanisme de déplacement de la solution est similaire à celui qui se produit dans le récipient (130).

La résine qui sort du récipient (230) à chaque cycle est reçue dans un récipient (300) pour son transfert dans un autre récipient (310) d'alimentation de la colonne (100). Dans cette forme de réalisation du procédé de l'invention, le mouvement

de la résine correspondant à chaque cycle est synchronisé entre tous les éléments ou équipements, et la résine est dirigée vers le récipient (310).

- 5 Sur la figure 2, on a omis les références numériques (tubulures, tuyaux, vannes etc.), dont la fonction découle de l'explication et de la similitude entre les étapes et flèches représentées.

10

EXEMPLE 1

Une unité de production, définie pour obtenir du nitrate de potassium (KNO_3) et de l'acide chlorhydrique (HCl), à partir de chlorure de potassium (KCl) et d'acide nitrique (HNO_3),
15 avec une capacité approximative de 5.000 Tonnes de nitrate de potassium par année, présente les caractéristiques suivantes :

- dimension des colonnes : diamètre 1,2 m ; hauteur 5 m.
- volume de résine se déplaçant à chaque cycle : 1 m³.
- 20 - numéro de cycles par heure : 3.
- quantité approximative de résine échangeuse d'ions dans le circuit : 15 m³.

6 Dans la première étape du procédé, la résine se charge avec des ions
25 potassiques (RK) au moyen d'une solution de chlorure de potassium (KCl) 3 N, et on obtient simultanément de l'acide chlorhydrique en solution à une concentration de 2,8 N. Dans la seconde étape du procédé, la résine se régénère sous sa forme acide (RH) avec une solution d'acide nitrique de
30 concentration 3 N, et on obtient simultanément du nitrate de potassium (KNO_3) en solution dont la concentration est approximativement de 3 N.

35

EXEMPLE 2

Dans la même unité de production, on peut obtenir du nitrate de potassium (KNO_3) en solution, à partir de nitrate de sodium (NaNO_3). La résine se régénère dans la seconde étape avec une solution de nitrate de sodium (NaNO_3) de concentration 3 N. Dans la première étape, la résine se charge avec une solution de chlorure de potassium (KCl) de concentration 3 N, et on obtient simultanément une solution de chlorure de sodium (NaCl), de concentration 3 N.

EXEMPLE 3

Dans la même unité de production, on peut obtenir aussi du phosphate monopotassique en solution à partir d'une solution de phosphate monocalcique. Pour cela, la résine se charge dans la première étape avec une solution de chlorure de potassium (KCl) de concentration 3 N, et en même temps, on obtient une solution de chlorure de calcium (CaCl_2). Dans la seconde étape du procédé, la résine se régénère avec une solution de phosphate monocalcique et l'on obtient une solution de phosphate monopotassique (KH_2PO_4).

25

EXEMPLE 4

Dans la même unité de production, on peut obtenir aussi de l'acide phosphorique en solution à partir d'une solution de phosphate monocalcique. Pour cela, la résine est chargée dans la première étape avec une solution de phosphate monocalcique $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, et l'on obtient simultanément de l'acide phosphorique (H_3PO_4) en solution. Dans la seconde étape, la résine se régénère avec de l'acide chlorhydrique (HCl) en solution.

35

Les exemples précédents montrent que le procédé selon l'invention se prête à une infinité de combinaisons pour l'obtention de sels et acides solubles d'intérêt industriel et commercial à partir d'autres sels et acides disponibles.

REVENDICATIONS

1. Procédé pour l'obtention de sels et acides en solution à partir d'autres sels et acides, disponibles par échange d'ions facilité par des résines échangeuses d'ions, caractérisé en ce qu'on effectue les étapes de chargement et de régénération de la résine dans des récipients séparés en forme de colonnes.
5
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la première étape du procédé consiste à charger la résine échangeuse d'ions avec le cation correspondant au sel que l'on désire obtenir dans la seconde colonne, en provoquant la circulation à travers la résine d'une solution d'un sel dont l'anion correspond à celui du sel que l'on désire obtenir, et en ce que la seconde étape du procédé consiste à régénérer dans la seconde colonne la résine chargée dans la première étape par circulation à travers la résine, d'une solution d'un sel ou acide dont l'anion correspond à celui du sel ou acide que l'on désire obtenir, et dont le cation correspond à celui du sel obtenu dans la première colonne.
10
15
20
3. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que les solutions qui circulent à travers les deux colonnes pour charger ou régénérer la résine, sont alimentées par une extrémité de la colonne en quantité suffisante pour déplacer la zone d'échange ionique vers l'autre extrémité de la colonne, sans sortir de ladite colonne.
25
4. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'une fois que la résine est chargée avec le cation correspondant dans la première colonne, elle est transférée dans la seconde colonne pour sa régénération et en ce qu'une fois que la résine est régénérée dans la seconde colonne, elle est transférée dans la première colonne pour être chargée, la résine étant maintenue dans un cycle fermé et travaillant d'une manière cyclique.
30
35

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que, avant de transférer la résine d'une colonne à une autre, on la sépare de la solution qui l'immerge, dans un récipient permettant un lavage avec de l'eau ou le déplacement avec la solution alimentée la colonne où elle sera transférée.
6. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la quantité de résine extraite de chaque colonne à chaque cycle, est équivalente et suffisante pour provoquer le déplacement de la zone d'échange ionique d'une extrémité à l'autre de la colonne, sans sortir de ladite colonne.
7. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que, à l'intérieur des deux colonnes correspondantes aux deux étapes du procédé, la résine échangeuse d'ions et la solution des produits (sels et acides) qui interviennent dans le procédé, circulent alternativement à contre-courant et cycliquement, déplaçant, à chaque demi-cycle, la zone d'échange ionique d'une extrémité à l'autre de la colonne ; et en ce que la résine est transférée d'une colonne à l'autre en circuit fermé en transportant le cation du sel que l'on désire obtenir à chaque étape du procédé ; et en ce que les solutions de sels et acides qui interviennent sont maintenues séparées dans les deux étapes du procédé.
8. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que les solutions sont alimentées dans les colonnes lors des deux étapes, de manière à ce que leur quantité soit réglée pour maintenir bien différenciées les trois zones d'équilibre physico-chimiques qui s'établissent dans chaque colonne, à savoir la zone de résine chargée et de solution de charge, la zone d'échange ionique avec la résine, et la zone de résine régénérées et la solution correspondante.

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que les colonnes sont de forme cylindrique, la relation entre leur diamètre et leur hauteur étant de préférence de un à cinq.

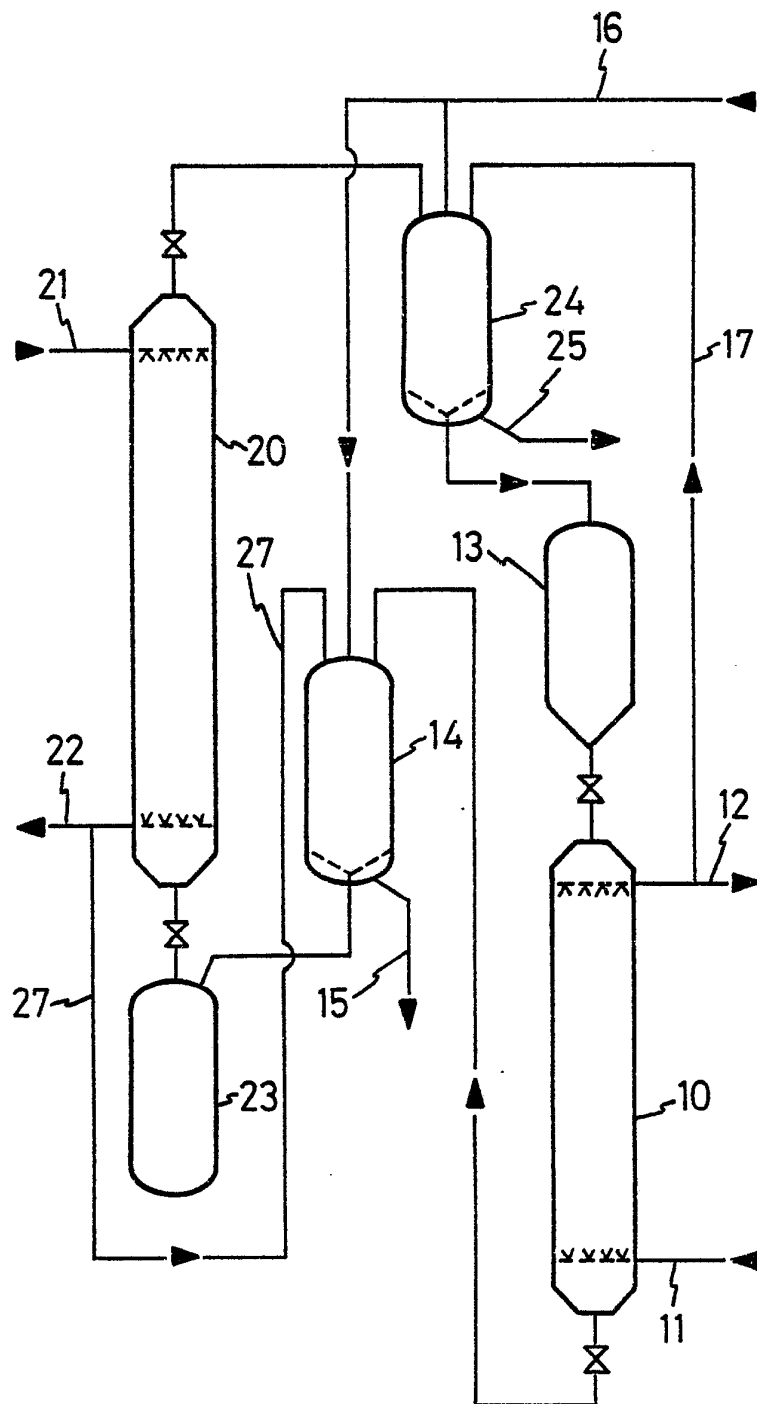


Fig. 1

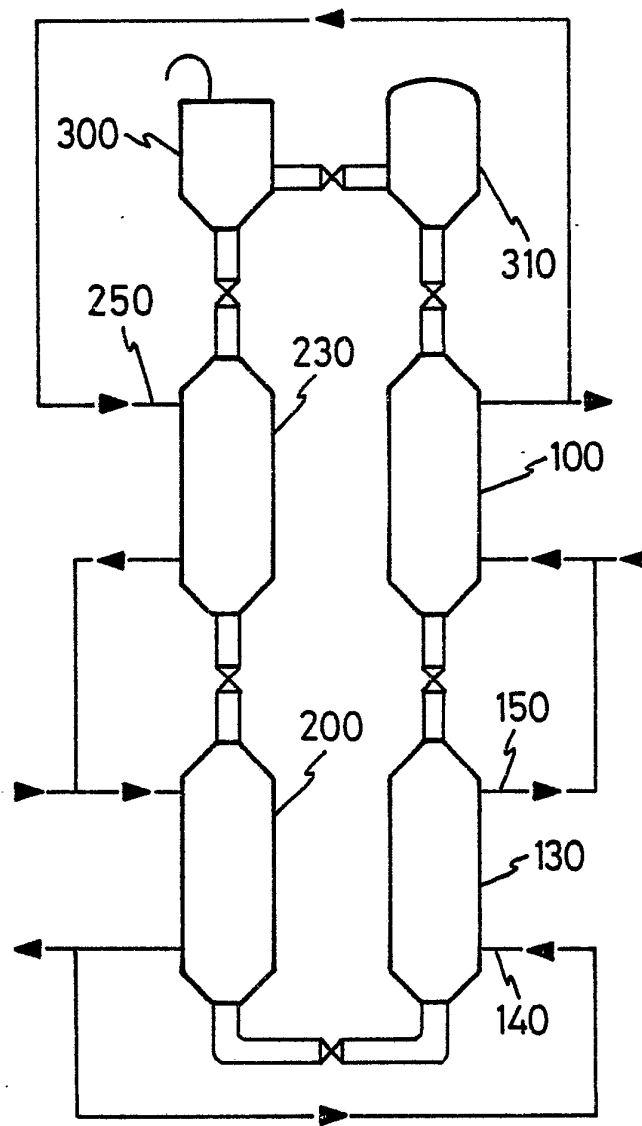


Fig.2