

MINISTÈRE DE L'INDUSTRIE

AU BREVET D'INVENTION

N° 1.200.412

SERVICE

de la PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

P.V. n° 100.147

N° 92.083

Classification internationale :

C 01 b // B 01 j

Procédé de préparation de zéolithes artificielles adsorbantes à très fine porosité.

Société anonyme dite : CARBONISATION ET CHARBONS ACTIFS résidant en France (Seine).

(Brevet principal pris le 6 juin 1958.)

Demandée le 30 mars 1967, à 11^h 22^m, à Paris.

Délivrée par arrêté du 12 août 1968.

(Bulletin officiel de la Propriété industrielle, n° 38 du 20 septembre 1968.)

(Certificat d'addition dont la délivrance a été ajournée en exécution de l'article 11, § 7, de la loi du 5 juillet 1844 modifiée par la loi du 7 avril 1902.)



Ainsi qu'elle l'a indiqué dans le brevet principal, la demanderesse a trouvé qu'il était possible de préparer des zéolithes artificielles présentant une structure microporeuse régulière leur permettant d'agir comme tamis moléculaire par traitement approprié de certains silicates d'aluminium hydratés naturels et parmi ceux-ci, le kaolin en particulier.

Pour ce faire, le kaolin est au préalable calciné vers 700 °C, est ensuite pulvérisé si nécessaire, et est mis à réagir à température ordinaire ou de préférence vers 70-100 °C, avec un agent alcalin tel que la soude en solution aqueuse normale ou plusieurs fois normale, la quantité de soude étant en léger excès par rapport à la quantité pouvant être fixée par le silicate d'aluminium calciné.

La présente addition apporte certaines précisions quant aux quantités et concentrations de soude à mettre en œuvre lors de la préparation de la zéolithe sodique à partir de kaolin traité thermiquement à 700 °C.

Pour obtenir une vitesse de réaction normale ne dépassant pas huit heures par exemple, et pouvant être réduite à trois ou quatre heures à 90-100 °C, la solution doit être de préférence de concentration normale à trois fois normale (N à 3N).

Si la concentration est trop élevée, il y a risque de formation d'autres zéolithes de capacité moindre et de vitesse d'adsorption plus faible. Si la concentration est au contraire trop faible, la vitesse de formation du silico-aluminate alcalin devient beaucoup plus lente et la réaction peut être incomplète.

Le volume de solution de soude à mettre en œuvre, doit être tel qu'à la fin de la réaction, et toujours dans le but d'avoir une réac-

tion complète en un temps ne dépassant pas huit heures, délai pour que la zéolithe ait sa capacité d'adsorption maximale, la soude n'ayant pas réagi doit se trouver à une concentration théorique égale ou supérieure à 0,3 N. Il est à signaler d'ailleurs que plus la concentration finale est élevée, plus rapide est la réaction, mais également plus importante est la quantité de soude utilisée.

Les exemples suivants, donnés à titre indicatif et non limitatif, rendent plus explicites ce qui précède :

Exemple 1. — 100 g de kaolin calciné à 700 °C, rebroyé au tamis module 20 AFNOR, sont repris par 430 cm³ de solution de soude 2,5 N; la quantité de soude mise en œuvre, à savoir 43 g est en excès de 20 % par rapport à la quantité théorique pouvant être fixée par le kaolin et le rapport molaire entre l'oxyde de sodium mis en œuvre et la silice du kaolin est de :

$$\frac{\text{Na}_2\text{O}}{\text{SiO}_2} = 0,6$$

Après huit heures de réaction à une température de 95-100 °C, le produit est filtré, lavé pour éliminer la soude n'ayant pas réagi. Le silico-aluminate est séché à 110 °C puis activé par traitement thermique de 3 heures à 550 °C. A 25 °C, cette zéolithe adsorbe à saturation 21 % en poids d'eau dans une atmosphère à 10° hygrométriques.

Exemple 2. — 100 g de kaolin calciné à 700°, rebroyé au tamis module 20 AFNOR, sont repris par 43 g de soude en solution normale la quantité de soude mise en œuvre est en

excès comme dans l'exemple précédent, de 20 % par rapport à la quantité théorique nécessaire. Après huit heures de réaction à la température de 95-100 °C, le produit est lavé, séché et activé comme dans l'exemple 1. La zéolithe obtenue adsorbe à saturation 14,5 % en poids d'eau dans une atmosphère à 10° hygrométriques.

Exemple 3. — 100 g de kaolin calciné à 700° et rebroyé au tamis module 20 AFNOR sont repris par 50 g de soude en solution normale, ce qui représente un excès de 40 % par rapport à la quantité théorique. Après huit heures de traitement à 95-100 °C, le produit est lavé, séché et activé comme dans les exemples précédents. La zéolithe finale a un pouvoir adsorbant d'eau à saturation de 15,6 % à 25 °C dans une atmosphère à 10° hygrométriques.

Le pouvoir adsorbant d'humidité des zéolithes obtenues dans les exemples 2 et 3 est inférieur à celui du produit élaboré dans l'exemple 1, et ce, du fait que, bien que la quantité de soude mise en œuvre soit égale ou supérieure, la concentration finale de la soude résiduaire est trop faible dans ces deux dernières préparations.

La zéolithe sodique élaborée suivant le mode opératoire précédemment décrit, peut, comme indiqué dans le brevet principal, servir de matière première de base pour l'élaboration d'autres silico-aluminates par échange de base approprié, le silico-aluminate renfermant le

cation désiré en fonction de la microporosité recherchée.

RÉSUMÉ

1° Dans le procédé de préparation de la zéolithe sodique à partir de kaolin calciné, à 700 °C tel que décrit dans le brevet principal et pour limiter la durée de réaction entre kaolin et soude à huit heures au maximum, tout en n'utilisant qu'une quantité de soude en très léger excès par rapport à la quantité théorique pouvant être fixée par le silicate d'alumine calciné, la concentration de soude mise en œuvre est de préférence normale à trois fois normale (N à 3N), et la quantité utilisée est telle que l'excès de soude non utilisée soit à une concentration théorique égale ou supérieure à 0,3 N. En opérant ainsi, l'excès de soude peut être réduit au minimum et être au plus égal à 20 % de la quantité théorique nécessaire, c'est-à-dire que le rapport molaire :

$$\frac{\text{Na}_2\text{O}}{\text{SiO}_2} = 0,6$$

des réactifs mis en œuvre peut être 0,6 et même légèrement moindre.

Société anonyme dite :

CARBONISATION ET CHARBONS ACTIFS

Par procuration :

L. DRYE