

A1

**DEMANDE  
DE BREVET D'INVENTION**

②

**N° 81 07440**

---

⑤④ Procédé continu pour la production de sulfate de calcium de faible masse spécifique.

⑤① Classification internationale (Int. Cl.<sup>3</sup>). C 01 F 11/46.

②② Date de dépôt..... 14 avril 1981.

③③ ③② ③① Priorité revendiquée : *Japon, 14 avril 1980, n° 48037/1980.*

④① Date de la mise à la disposition du  
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 42 du 16-10-1981.

---

⑦① Déposant : Société dite : IDEMITSU KOSAN CO. LTD, résidant au Japon.

⑦② Invention de : Toshikuni Minahara et Hiroshi Nishitani.

⑦③ Titulaire : *Idem* ⑦①

⑦④ Mandataire : Cabinet Lavoix,  
2, place d'Estienne-d'Orves, 75441 Paris Cedex 09.

- 1 -

La présente invention concerne un procédé continu pour la production de sulfate de calcium de faible masse spécifique. Plus particulièrement, cette invention a pour objet un procédé pour produire en continu du sulfate de calcium de faible masse spécifique et d'excellente qualité.

On connaît diverses méthodes pour produire du sulfate de calcium fibreux, de faible masse spécifique, en soumettant du sulfate de calcium brut, constitué essentiellement par le dihydrate du sulfate de calcium, à une réaction hydrothermique. La demande de brevet japonais publiée N° 152 692/1979 (Kokai) fait état d'un procédé continu pour la production de sulfate de calcium cristallin, sous forme d'aiguilles, qui consiste à injecter de la vapeur d'eau dans une suspension aqueuse de sulfate de calcium brut pour chauffer la suspension aqueuse jusqu'à une température de 115°C ou plus et à injecter ensuite cette suspension aqueuse dans un autoclave. Conformément à ce procédé, la suspension aqueuse est chauffée à plus de 115° C avec la vapeur, dans un appareil de mélange gaz-liquide à performances élevées et la suspension résultante est ensuite introduite dans l'autoclave. Il est important de régler la température de la suspension aqueuse à une valeur supérieure à 115° C avant de l'introduire dans l'autoclave. De plus, il est précisé, dans cette demande de brevet, que le courant de la suspension aqueuse doit être porté au voisinage d'un écoulement du type piston. En conséquence, la régulation de la vitesse d'écoulement de la suspension aqueuse constitue un facteur important de même que la régulation de la température réactionnelle. Il est aussi spécifié que cette vitesse d'écoulement de la suspension aqueuse doit de préférence être supérieure à 11,7 cm/min et mieux encore supérieure à 14 cm/min.

Le procédé précité n'est cependant pas toujours avantageux du point de vue économique eu égard au coût de l'installation et à la productivité étant donné que la dispersion de la suspension aqueuse en autoclave exige un dispositif d'agitation et que la vitesse d'écoulement de la matière première est limitée.

Un but de la présente invention consiste à fournir

- 2 -

un procédé continu pour la production de sulfate de calcium de faible masse spécifique, avec un excellent rendement. On a trouvé qu'il est possible d'atteindre cet objectif en utilisant un réacteur tubulaire et en introduisant de la  
5 vapeur d'eau directement dans une suspension de sulfate de calcium brut au sein du réacteur tubulaire.

Par conséquent, la présente invention permet de disposer d'un procédé continu pour la production d'hémihydrate de sulfate de calcium de type alpha, de faible masse spécifique, ce procédé consistant à introduire continuellement  
10 une suspension aqueuse de sulfate de calcium brut dans un réacteur tubulaire et, en même temps, à introduire de la vapeur d'eau directement dans la suspension aqueuse, dans le réacteur tubulaire, afin de soumettre le sulfate de calcium  
15 brut à une réaction hydrothermique.

La figure unique des dessins ci-joints représente une vue schématique qui rend compte du procédé de la présente invention.

On va maintenant donner une description détaillée  
20 de l'invention.

Le sulfate de calcium brut utilisé ici est habituellement le dihydrate du sulfate de calcium. On peut aussi utiliser l'hémihydrate du sulfate de calcium, le sulfate de calcium anhydre soluble ou un mélange de ces substances. On  
25 peut utiliser n'importe lequel des hémihydrates de sulfate de calcium de type alpha et de type bêta. Un tel sulfate de calcium brut peut être utilisé à l'état de sulfate de calcium naturel d'origine quelconque, de sulfate de calcium produit par voie chimique, de sulfate de calcium obtenu comme  
30 sous-produit dans un procédé de désulfuration du pétrole brut, etc.

L'eau est habituellement utilisée comme solvant pour préparer la suspension aqueuse de sulfate de calcium conformément à la présente invention. En outre, on peut uti-  
35 liser une solution aqueuse acide et une solution aqueuse contenant un composé organique soluble dans l'eau.

Des acides organiques et des acides minéraux peuvent être utilisés en tant que constituants acides de la solution aqueuse acide. Des exemples de tels acides organiques

- 3 -

comprennent l'acide acétique, l'acide tartrique, l'acide formique, l'acide malique, etc, et des exemples de tels acides minéraux comprennent l'acide sulfurique, l'acide nitrique, l'acide borique, etc. Quoique la concentration  
5 du constituant acide dans la solution aqueuse acide ne soit pas soumise à des conditions particulières, elle est habituellement d'environ 0,1 à 20 % en poids.

Les composés organiques solubles dans l'eau utilisables pour préparer la solution aqueuse contenant le  
10 composé organique soluble dans l'eau comprennent des composés polyhydroxy tels que l'éthylène-glycol, le diéthylène-glycol, le glycérol, etc. La quantité de composé organique soluble dans l'eau est habituellement d'environ 0,1 à 20 parties en poids pour 100 parties en poids d'eau,  
15 quoiqu'elle varie en fonction de diverses conditions. L'addition d'un tel constituant acide ou composé organique soluble dans l'eau à de l'eau facilite la précipitation du sulfate de calcium dans les étapes suivantes.

Dans le procédé de l'invention, on utilise une  
20 suspension aqueuse qui est préparée en ajoutant le sulfate de calcium brut, c'est-à-dire la substance d'alimentation, au solvant précité. Quoique la concentration de la suspension en solides puisse être déterminée, d'une manière appropriée, en fonction du type de solvant utilisé, elle est habituellement d'environ 1 à 30 % en poids et de préférence  
25 d'environ 2 à 20 % en poids. La suspension aqueuse peut être maintenue à la température ambiante et sa température est de préférence réglée entre environ 60 et 100° C en introduisant de la vapeur d'eau directement dans le réservoir de suspension ou en chauffant ce dernier de l'extérieur.  
30

Dans le procédé de la présente invention, la suspension aqueuse précitée est introduite en continu dans un réacteur tubulaire et, en même temps, de la vapeur d'eau est introduite directement dans la suspension aqueuse, au sein  
35 du réacteur tubulaire, afin de soumettre le sulfate de calcium brut à une réaction hydrothermique. La vapeur d'eau est généralement introduite dans le réacteur par l'extrémité de celui-ci suivant laquelle la suspension aqueuse est introduite et dans le même sens que le sens d'écoulement de cette

- 4 -

suspension aqueuse. Selon un autre mode de réalisation, la vapeur d'eau peut s'écouler à contre-courant de la suspension aqueuse et être introduite dans le réacteur tubulaire par l'extrémité de celui-ci par laquelle le produit de la  
5 réaction est soutiré. On peut aussi introduire la vapeur d'eau en d'autres emplacements du réacteur.

Le réacteur tubulaire utilisé ici est généralement un réacteur du type en tour, comme représenté sur la figure qui montre que ce réacteur tubulaire est installé ver-  
10 ticalement. Pour autant que la forme du réacteur est tubulaire, la position dans laquelle il est installé n'est pas déterminante. Par exemple, le réacteur tubulaire peut être placé soit horizontalement soit obliquement. L'une des caractéristiques de la présente invention consiste en ce  
15 que, avec de tels réacteurs placés horizontalement ou obliquement, aucun problème ne se pose pour la dispersion du sulfate de calcium brut et du produit de réaction dans la suspension aqueuse.

On va maintenant décrire en détail le procédé de  
20 la présente invention, en référence à la figure.

On introduit du sulfate de calcium brut et un solvant dans un réservoir de suspension 1 dans lequel on prépare une suspension aqueuse. La suspension ainsi préparée est envoyée, en continu, à un réacteur tubulaire 3, d'un type for-  
25 mant une tour, au moyen d'une pompe 2. Habituellement, la suspension aqueuse est introduite dans le réacteur par le fond de ce dernier, est soumise à une réaction hydrothermique alors qu'elle se déplace vers le haut, et est ensuite soutirée au sommet du réacteur. Lorsque le réacteur est du  
30 type formant réservoir, des difficultés apparaissent lorsqu'on opère en continu et, de plus, une agitation est nécessaire. Ainsi, de tels réacteurs du type formant réservoir ne conviennent pas pour une production efficace et  
35 de sulfate de calcium de faible masse spécifique et de qualité uniforme.

La bouillie aqueuse introduite dans le réacteur précité 3, formant tour, est chauffée en introduisant directement de la vapeur d'eau dans ce réacteur pour soumettre le sulfate de calcium brut à la réaction hydrothermique. On peut aussi

- 5 -

effectuer un chauffage auxilliaire depuis l'extérieur du réacteur afin de chauffer le contenu dudit réacteur. Cependant, si le réacteur est chauffé seulement de l'extérieur, sans introduction de vapeur d'eau dans ledit réacteur, du tartre se forme et s'incruste sur les parois du réacteur, ce qui rend impossible un fonctionnement continu étant donné que le réacteur lui-même est chauffé.

La vitesse linéaire de la suspension aqueuse dans le réacteur en tour 3 précité est usuellement d'environ 50 à 1000 cm/min, de préférence environ 100 à 500 cm/min. En particulier, pour une vitesse linéaire d'environ 250 à 350 cm/min, on peut obtenir du sulfate de calcium de texture sphérique qui est essentiellement formé de fibres entremêlées de sulfate de calcium. Les quantités de suspension aqueuse et de vapeur d'eau introduites dans le réacteur 3 sont déterminées en fonction de la longueur et du diamètre du réacteur, de la température réactionnelle, etc, de façon à obtenir la vitesse linéaire précitée.

La réaction hydrothermique dans la tour tubulaire est effectuée en chauffant la suspension aqueuse à une température de 105°C à 180° C et de préférence de 110° C à 160° C.

Dans le réacteur 3 du type en tour, la suspension aqueuse est continuellement introduite et entraînée en mouvement et, de plus, un écoulement turbulent est produit par l'introduction de la vapeur d'eau, de sorte que la suspension aqueuse et la vapeur d'eau sont suffisamment agitées. Un mélangeur statique 4 peut être placé dans le réacteur 3 si cela est nécessaire ou si on le désire.

La durée de séjour est fixée à au moins 30 secondes. Cette durée de séjour est déterminée en tenant compte de la température réactionnelle.

Le produit de la réaction, c'est-à-dire l'hémihydrate de sulfate de calcium de type alpha, qui est obtenu par la réaction hydrothermique dans le réacteur 3 du type formant tour, est soutiré en continu du réacteur et introduit dans un réservoir 5. Si nécessaire, il est ensuite introduit dans un séparateur solide-liquide (non représenté) où l'eau est enlevée et il est alors recueilli sous la forme

- 6 -

d'un produit humide. Le produit humide ainsi obtenu est séché entre environ 50 et 120° C pour donner l'hémihydrate du sulfate de calcium de type alpha, à l'état sec.

Le sulfate de calcium ainsi obtenu est un hémihydrate de sulfate de calcium de type alpha fibreux et/ou un hémihydrate de sulfate de calcium de type alpha sphérique essentiellement formé à partir des fibres de sulfate de calcium qui se sont enchevêtrées pour former des particules sphériques, de sorte qu'il présente une très faible masse spécifique. Ce produit est habituellement un mélange de la forme fibreuse et des particules sphériques qui sont plus grosses.

Lorsque de l'hémihydrate de sulfate de calcium, du sulfate de calcium anhydre soluble ou une substance minérale pulvérulente est utilisé pour constituer une fraction du sulfate de calcium brut, on qu'on utilise un solvant contenant un acide, la majeure partie du sulfate de calcium obtenu est sphérique.

Conformément au procédé de la présente invention, comme décrit plus haut, un agitateur n'est pas fondamentalement nécessaire, le rendement thermique est élevé étant donné que de la vapeur d'eau est directement introduite pour constituer la source de chaleur, et la quantité de suspension aqueuse d'alimentation peut être accrue, de sorte que la productivité est très élevée et que le coût de l'installation, ainsi que le coût de fonctionnement, peuvent être fortement diminués. De plus, en régulant la quantité de suspension ou de vapeur d'eau amenée, ou en utilisant un mélangeur statique, on peut produire du sulfate de calcium présentant des propriétés physiques diversifiées. En outre, puisque la réaction hydrothermique est effectuée en introduisant de la vapeur d'eau et puisque le réacteur lui-même n'est pas chauffé, on empêche l'incrustation de tartre sur les parois du réacteur et le fonctionnement peut s'effectuer en continu pendant de longues durées.

Les fibres du sulfate de calcium fibreux obtenu par le procédé de la présente invention présentent un faible diamètre et sont très longues. Le sulfate de calcium sphérique formé à partir d'un tel sulfate de calcium fibreux présente une très faible masse spécifique. Ainsi, le sulfate de cal-

- 7 -

cium fibreux et le sulfate de calcium sphérique sont tous deux d'excellente qualité.

Le sulfate de calcium à faible masse spécifique produit par le procédé de la présente invention est d'une  
5 qualité excellente et constante et il présente une résistance élevée. Il peut être utilisé comme matériau de construction, par exemple en tant que matériau pour plafonds, matériau pour cloisons, matériau d'isolation thermique, matériau d'armature, matériau à pulvériser, etc, et aussi comme charge  
10 pour matières plastiques dans divers domaines.

Les exemples ci-après illustrent l'invention d'une manière plus détaillée.

Exemples 1 à 12

Une bouillie aqueuse de sulfate de calcium brut  
15 (sulfate de calcium obtenu comme sous-produit d'un procédé de désulfuration de pétrole brut) est amenée à 75° C et introduite, en continu, à partir d'un réservoir, dans un réacteur en forme de tour (diamètre interne : 8 cm ; longueur : 550 cm), par le fond de celui-ci, à une vitesse  
20 linéaire prédéterminée, en utilisant une pompe . On introduit en même temps de la vapeur d'eau dans le réacteur, par le fond de celui-ci et on l'injecte directement en utilisant un mélangeur gaz-liquide placé dans le fond du réacteur , afin de maintenir le mélange résultant à une température de  
25 réaction prédéterminée. Le produit de la réaction est recueilli en continu au sommet du réacteur et introduit dans un réservoir à la suite de quoi il est soumis à une séparation solide-liquide au moyen d'un séparateur centrifuge. Le produit ainsi obtenu est séché à 80° C, pendant 3 heures, ce qui  
30 donne un hémihydrate de sulfate de calcium de type alpha, de faible masse spécifique.

Dans les exemples 6 et 7, on place un mélangeur statique dans la partie supérieure du mélangeur base-liquide.

Dans les exemples 8 à 12, on place trois mélangeurs  
35 statiques dans la partie supérieure du mélangeur gaz-liquide.

Les conditions de réaction utilisées et les propriétés physiques du sulfate de calcium de faible masse spécifique ainsi obtenu sont données sur le tableau suivant.

TABLEAU

Exem- ple N°	Suspension aqueuse de sulfate de calcium		Présence d'un mélangeur	Tempé- rature réaction- nelle	Débit 1/h	
	Solvant	Sulfate de calcium brut				
		Type				Quantité(1)
1	Eau	Dihy- drate	10	Non	150	80
2	"	"	"	"	140	400
3	"	"	"	"	"	1040
4	Acide acétique à 0,5 %	"	"	"	"	90
5	"	"	"	"	"	170
6	Eau	"	15	Oui	"	280
7	Acide acétique à 0,5 %	"	"	"	150	"
8	Eau	"	10	"	140	"
9	"	"	"	"	"	500
10	"	"	"	"	"	940
11	"	"	"	"	"	1050
12	"	"	"	"	135	1350

TABLEAU (suite)

Exem- ple N°	Vitesse linéaire cm/min	Sulfate de calcium de faible masse spécifique		Résistance à la flexion (3) (kPa)
		Masse spéci- fique appa- rente (g/cm <sup>3</sup> )	Proportion (2) de sulfate de calcium spéri- que (%)	
1	26	0,12	3,0	271
2	130	0,13	36	-
3	338	0,13	37	471
4	29	0,14	5,0	-
5	55	0,16	7,0	-
6	91	0,16	27	415
7	"	0,15	38	-
8	"	0,12	62	-
9	162	0,08	47	-
10	306	0,12	61	-
11	341	0,12	67	600
12	439	0,15	27	-

- 10 -

- (1) : pour 100 parties en poids du solvant.
- (2) : on place 3 millilitres de sulfate de calcium de faible masse spécifique dans un récipient d'une contenance de 10 millilitres et on le lave avec du méthanol pour enlever les fibres de sulfate de calcium qui ne se sont pas mises sous forme de particules sphériques de sulfate de calcium ; on détermine ainsi le rapport pondéral.
- 5
- (3) : à 100 parties en poids du sulfate de calcium de faible masse spécifique obtenu précédemment, on ajoute 400 à 10 600 parties en poids d'eau pour obtenir une suspension. La bouillie ainsi obtenue est moulée par compression et déshydratation pour donner une plaque (10 x 10 x 2 cm) qui est ensuite séchée à 60° C, pendant 8 heures, pour obtenir un produit moulé en sulfate de calcium de faible 15 masse spécifique (0,4 g/cm<sup>3</sup>). On mesure ensuite la résistance du produit moulé ainsi obtenu.

RE V E N D I C A T I O N S

1. Procédé de production d'un hémihydrate de sulfate de calcium de type alpha dans lequel une suspension aqueuse de sulfate de calcium est traitée hydrothermiquement  
5 pour former de l'hémihydrate de sulfate de calcium fibreux de type alpha, caractérisé en ce qu'il consiste à mettre en oeuvre ledit procédé hydrothermique de façon continu en chauffant ladite suspension aqueuse de sulfate de calcium dans un réacteur tubulaire et en introduisant de la vapeur  
10 d'eau dans ladite suspension aqueuse, dans ledit réacteur tubulaire, pour transformer ledit sulfate de calcium en hémihydrate de sulfate de calcium de type alpha, sous forme fibreuse.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en  
15 ce que la fraction liquide de la suspension aqueuse est une solution aqueuse acide ou une solution aqueuse contenant un composé organique soluble dans l'eau.
3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que la fraction liquide est une solution aqueuse acide qui  
20 contient au moins un acide choisi parmi l'acide acétique, l'acide tartrique, l'acide formique, l'acide malique, l'acide sulfurique, l'acide nitrique et l'acide borique.
4. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que la fraction liquide est une solution aqueuse contenant  
25 un composé organique soluble dans l'eau qui est choisi parmi l'éthylène-glycol, le diéthylène-glycol et le glycérol.
5. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la suspension aqueuse de sulfate de calcium présente une concentration en solide d'environ 1 à environ 30 % en  
30 poids.
6. Procédé selon la revendication 1 ou 5, caractérisé en ce que la suspension aqueuse de sulfate de calcium est chauffée à une température d'environ 60 à 100° C, avant qu'elle soit amenée dans le réacteur tubulaire.

7. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le réacteur tubulaire est d'un type en forme de tour.

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la suspension aqueuse de sulfate de calcium est introduite dans le réacteur tubulaire en une quantité suffisante de telle sorte qu'elle passe dans ce réacteur tubulaire avec une vitesse linéaire d'environ 50 à 1 000 cm/min, à l'intérieur dudit réacteur.

10 9. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce qu'on fait passer la suspension aqueuse de sulfate de calcium dans ce réacteur tubulaire avec une vitesse linéaire d'environ 250 à 350 cm/min, à l'intérieur dudit réacteur.

15 10. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce qu'une fraction dudit hémihydrate de sulfate de calcium fibreux de type alpha est mis sous forme de particules sphériques, chaque particule sphérique étant constituée de fibres entremêlées dudit hémihydrate de sulfate de calcium fibreux de type alpha.

