

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 79 23895

(54) Procédé perfectionné de maintien en température de réacteurs.

(51) Classification internationale (Int. Cl. ³). F 25 B 19/00; B 01 J 19/00.

(22) Date de dépôt..... 26 septembre 1979.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée :

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 13 du 27-3-1981.

(71) Déposant : SOCIETE RHONE POULENC INDUSTRIES, résidant en France.

(72) Invention de : Jean-François Gielly, Dominique Lizée et Bernard Sohier.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Valentine Brunero, Service brevets chimie et polymères, Rhône-Poulenc,
BP 753, 75360 Paris Cedex 08.

PROCEDE PERFECTIONNE DE MAINTIEN EN TEMPERATURE
DE REACTEURS

L'invention concerne le maintien en température de ré-
5 acteurs où une réaction exothermique se produit. Plus par-
ticulièrement, elle s'applique aux réacteurs de grande di-
mension, dont un exemple est le réacteur servant à l'atta-
que du phosphate naturel dans la fabrication d'acide phos-
phorique de voie humide. On sait en effet que dans cette
10 technique un maintien rigoureux de la température est néces-
saire. On l'obtient dans les techniques existantes, soit
par une circulation d'une partie de la bouillie réactionnel-
le, dans un refroidisseur sous vide : c'est ce qui est dé-
crit dans les brevets français 1 543 753, ou 1 323 087 et
15 1 534 672, ou encore par mise sous vide du réacteur, c'est
ce qui est décrit dans les brevets français I 506 968 et
I 506 969, ou encore 1 550 127 et 2 059 670.

En raison des problèmes techniques, de souci d'économie
d'énergie, on a choisi une troisième solution qui réalise
20 le refroidissement de tels réacteurs par une circulation
d'air atmosphérique à la surface du milieu réactionnel.

On trouve une définition de cette solution dans l'ou-
vrage de A.V. SLACK "Phosphoric Acid" ed. 1968 p. 227 à 231
vol. 1 part. I.

25 On évite ainsi les inconvénients connus de la première
solution ci-dessus, tels que : entartrages, nécessité de
lavage périodique, création d'un gradient de température
défavorable à une bonne cristallisation ; ceux de la deu-
xième solution ci-dessus, tels que : nécessité d'une très
30 bonne étanchéité qui cause des problèmes de construction,
ou encore importance de plus en plus grande des installa-
tions due à la teneur en composés gazeux incondensables.

Mais par contre, l'air de refroidissement, qui s'est
chargé de vapeur d'eau, de gaz carbonique, de fluor etc...
35 ainsi que décrit p 745 de l'ouvrage de A.V. SLACK cité plus
haut, est traité avant son rejet à l'atmosphère. Le traite-
ment demande des investissements dûs aux débits importants
et aussi à la nécessité d'une épuration poussée, ce qui peut

imposer plusieurs appareils, cause d'une dépense d'énergie et, par le rejet de gaz encore chauds, d'une perte de calories.

5 La présente invention permet de perfectionner le traitement de l'air de refroidissement.

On s'est aperçu qu'une partie importante de l'air ayant servi à l'entraînement de la vapeur, pourrait être réutilisé. On diminue ainsi d'une manière importante, le volume
10 de gaz traité avant d'être rejeté à l'atmosphère, et partant les investissements et les dépenses d'énergie.

Le procédé de l'invention permet de refroidir en continu, un réacteur par circulation d'air à la surface du milieu réactionnel permettant l'entraînement et l'élimination de
15 vapeur.

Selon l'invention, on crée une boucle de recirculation d'air comportant le passage sur le réacteur, grâce à quoi l'air atteint une température voisine de la température de la réaction et se sature de vapeur, ensuite, on traite
20 l'air chargé de vapeur dans un système permettant l'élimination de la vapeur hors de la circulation et on réintroduit au moins une partie de l'air traité à la surface du réacteur, où il se charge de nouveau de vapeur, et on rejette la partie d'air restante à l'atmosphère.

25 On réintroduit l'air traité à la surface du réacteur en l'adjoignant à une arrivée d'air frais, généralement prélevée à l'atmosphère, de manière à compléter le débit nécessaire.

On traite la partie d'air restante au moyen d'une épuration et d'un refroidissement avant son rejet à l'atmosphère.
30 re .

On réalise l'élimination de la vapeur hors de la circulation par tout procédé en soi connu.

Dans un mode préféré de réalisation de l'invention, on
35 réalise l'élimination de la vapeur au moyen d'un appareil condenseur. Le condenseur a pour deuxième fonction de refroidir l'air sortant. L'air sortant du condenseur est saturé mais à une température nettement inférieure à la tem-

pérature des gaz sortant du réacteur ; il contient donc beaucoup moins de vapeur et est capable de se charger de vapeur au passage sur le réacteur. La quantité de vapeur
5 dont il peut se charger est fixée par la saturation à la température du réacteur, on en verra plus loin un exemple.

On divise l'air sortant du condenseur. La quantité prélevée pour le recyclage est d'autant plus élevée que le condenseur est plus efficace. On règle les débits respectifs
10 par tout moyen en soi connu.

On préfère généralement mettre en oeuvre, notamment dans la fabrication phosphorique, un condenseur à mélange arrosé à l'eau, de tout type connu, à co-courant ou à contre courant. On met en oeuvre de préférence un appareil à contre
15 courant.

On choisit avec avantage une colonne cyclonique vide sans recirculation de liquide.

On élimine ensemble les eaux d'arrosage et la vapeur condensée.

20 On alimente le condenseur choisi grâce à de l'eau. Le débit de l'eau d'arrosage et sa température sont des facteurs qui agissent sur l'efficacité du condenseur, étant bien entendu que la température basse et les débits élevés sont favorables à la condensation.

25 L'air sortant du réacteur contient des composés incondensables ; c'est ainsi que les gaz émis par la décomposition des minerais de phosphate contiennent souvent de l'anhydride carbonique provenant de gangue carbonatée, en quantité variable selon l'origine du phosphate. On évite l'accu-
30 mulation de ces composés par le rejet à l'atmosphère d'une partie de l'air de refroidissement.

La plus grande partie des impuretés gazeuses provenant des minerais de phosphate est constituée par les composés fluorés. Dans un condenseur ces composés sont mis au contact
35 d'eau, et de ce fait, sont en grande partie solubilisés et écartés dans la solution de lavage. Le condenseur a donc une troisième fonction qui est une fonction d'épuration.

Le taux de recyclage de l'air dépend donc aussi de la

teneur en composés incondensables et en composés fluorés présents dans le mélange gazeux émis par le réacteur d'attaque phosphorique. Il dépend aussi de l'efficacité du condenseur comme on l'a dit, et aussi de la possibilité de
5 disposer de suffisamment d'eau froide.

Selon les cas l'eau disponible est fournie par :
l'eau d'épandage (dont l'ouvrage A.V. SLACK, déjà cité, donne une description p 727 à 731), l'eau de rivière, ou
10 en général, toute eau pouvant être refroidie à part et réintroduite dans l'installation.

Dans tous les cas, l'élimination de la vapeur par condensation et/ou par arrosage, s'accompagne d'une épuration des gaz, les composés solubles étant partiellement
15 éliminés avec l'eau condensée.

Les gaz quittant le condenseur et non recirculés sont rejetés à l'atmosphère après un lavage qui permet par une épuration supplémentaire, de respecter les normes courantes.

On réalise le lavage dans tout appareil en soi connu,
20 comme une colonne garnie, ou encore une colonne cyclonique vide alimentée à l'eau avec ou sans recyclage. Les gaz qui sortent de ce lavage final profitent d'un refroidissement supplémentaire.

Les eaux sortant du condenseur et du laveur final sont
25 utilisées dans une autre partie de l'installation avec des avantages décrits plus loin. Les impuretés solubilisées ou entraînées ne produisent pas d'inconvénients.

Une installation de fabrication d'acide phosphorique comporte, d'une manière classique, un réacteur ou un système de réaction d'attaque et un système de filtration et
30 de lavage, généralement sous vide.

Dans une telle installation l'eau nécessaire est constituée par :

- l'eau dite "de procédé", utilisée au lavage méthodique du gâteau de sulfate de calcium ; on sait qu'il faut,
35 de préférence, utiliser de l'eau chaude,
- par l'eau de repulpage du gypse,
- par l'eau du condenseur de la pompe à vide du filtre,

- par l'eau de refroidissement des appareils (ventilateur, pompe à vide du filtre).

On peut classer cette eau nécessaire en trois parties:

- 5 a) eau recirculée chaude pour l'eau "de procédé".
b) eau recirculée pour le repulpage et le condenseur de la pompe à vide du filtre.
c) eau propre pour le refroidissement des appareils.

Le procédé de l'invention fournit notamment de l'eau
10 provenant du condenseur qui est chauffée par échange thermique avec les gaz chauds de la cuve d'attaque. Il est avantageux de l'utiliser en tant qu'eau "de procédé" au lavage du gâteau.

On a représenté schématiquement figure 1, le procédé
15 de l'invention.

On refroidit un système de réaction 1, par une circulation d'air 2, qui à la sortie du réacteur, est chargée de vapeur. Le flux 2, mis en mouvement par un appareil non représenté, tel que par exemple un ventilateur, passe par
20 un appareil 3 permettant la séparation d'une partie de la vapeur, qui sort en 4 et peut éventuellement être utilisée dans une autre partie non représentée de l'installation. Une partie du flux 2 sortant de l'appareil 3, contenant une faible quantité de vapeur, est renvoyée au réacteur 1. La
25 partie restante 5 passe par un système d'épuration 6 avant le rejet à l'atmosphère 7.

Le complément d'air de refroidissement se fait en 8 ou 8', les réglages des débits respectifs se font par tout moyen connu, et schématisés ici en 9, 9', 10 et 11.

30 On réalise l'élimination de la vapeur hors de la circulation par tout moyen en soi connu, comme par exemple la mise en contact de l'air chargé de vapeur avec l'acide sulfurique concentré.

En particulier, quand on applique le procédé de l'in-
35 vention à un système d'attaque phosphorique, on utilise l'acide sulfurique destiné à la réaction d'attaque dans un appareil 3 tel qu'une colonne sécheuse suivie d'un réfrigérant. Le réfrigérant évacue les calories de dilution et

peut servir de source de chaleur. On introduit de toute manière connue en soi, l'acide sulfurique sortant dilué, vers le milieu réactionnel d'attaque.

5 Dans le mode de réalisation préféré où l'on élimine la vapeur par condensation, l'appareil 3 est un condenseur à contre courant. Un avantage est que les calories autrefois perdues sont récupérées sous forme d'eau de procédé chaude, sans dépense supplémentaire de calories.

10 Le procédé de l'invention permet encore un avantage supplémentaire : lorsqu'on a besoin d'eau très chaude, on réalise l'installation représentée en variante à la figure 2. On ajoute à l'installation schématisée figure 1, à la sortie du réacteur 1, et avant le condenseur 3, un appa-
15 reil de traitement préliminaire 12, avec une sortie 13.

On augmente ainsi les échanges thermiques et/ou de matières par une amélioration de la surface et du temps de contact gaz-liquide. L'appareil de traitement 12 est ali-
20 menté en eau par 14. L'eau recueillie en 13 est très chaude, elle est utilisable avantageusement comme eau de procédé. De plus, on a l'avantage, dans cette variante, d'évi-
ter les entraînements de P_2O_5 sous forme de vésicules ; celles-ci sont ramenées au réacteur par l'intermédiaire du lavage méthodique à contre courant sur le filtre.

25 Il est avantageux de choisir en tant qu'appareil de traitement préliminaire le dispositif décrit dans la demande de brevet français n° 79/22082, comme on le verra dans les exemples ci-après. On a l'avantage pour un faible investissement d'augmenter l'efficacité de l'ensemble.

30 Dans le mode général de réalisation de l'invention, on a mesuré l'efficacité de différents types de condenseurs à contre courant et à co-courant.

On traite un mélange de gaz à 68°C surmontant un réacteur, grâce à un débit de 1 000 m³/h d'eau à 32° :

	Température	Air sortant	Volume de gaz
	de sortie	à 68°C.	rejeté
a) contre courant	44°C	363 000 m ³ /h	27 700
b) contre courant	47°C	390 000 m ³ /h	30 500
c) co-courant	56°C	557 000 m ³ /h	48 000

On choisit avantageusement un appareil à contre courant arrosé du type décrit dans le brevet français n° 75/33.658, (publication n° 2 330 435) dans lequel on ne recycle pas les liquides d'arrosage. On a ainsi les avantages de contact à contre courant, perte de charge faible, encrassements limités, grâce à la colonne vide, aux pulvérisateurs de gros diamètre, à la zone de dévésiculation.

On choisit pour réaliser le deuxième lavage ou absorption, tout appareil en soi connu, avec ou sans recirculation de liquide et permettant un nombre d'unités de transfert adéquat. On peut utiliser une colonne garnie, ou une colonne cyclonique vide associée à un venturi, telle que celle du brevet français n° 77/20097, (publication n° 2 395 771).

L'investissement de ce deuxième lavage est notablement diminué par rapport aux techniques connues ; c'est ainsi, par exemple que pour répondre aux mêmes normes de rejet, on savait utiliser un ensemble d'appareils ayant un nombre d'unités de transfert de 5,22, tandis que selon l'invention, on obtient le même résultat sur un débit nettement plus faible, (dont on verra un exemple plus loin) et avec un seul appareil ayant un nombre d'unités de transfert de 3,14. Ce deuxième appareil, de plus, n'utilise que de l'eau industrielle et pas de réactif .

EXEMPLE 1

On refroidit un système d'attaque phosphorique du type représenté schématiquement figure 3, en faisant circuler un débit 31 de 363 000 m³/h à la surface d'une cuve de réaction 32 munie de moyens d'agitation. L'air entrant en 33 est à 32°C, à la sortie de la cuve de réaction 32 il est à 68°C. On le lave par de l'eau à 32°C provenant de surface d'épandage introduite en 34 dans un condenseur 35. L'air sortant du condenseur en 36 est à 44°C. On prélève en 37 un débit correspondant à 90% en masse et en air sec, du total, et on le réunit au débit d'air 33 entrant dans l'installation. Le débit restant 38, soit 10% environ est lavé en 39 par de l'eau qui provient dans ce cas de la

surface d'épandage, il en sort en 40 à 32°C avec un débit de 30 000 m³/h environ. Le réglage des débits respectifs 33, 37, et 38 se fait à l'aide de registres 41, 42 et 43.

- 5 L'énergie nécessaire aux deux lavages de 363 000 m³/h à 150 mm C E et 30 000 m³/h à 400 mm C E est de environ 250 kw, on réunit les eaux des 2 lavages 44 et 45, on les renvoie par 46 au filtre non représenté, elles sont environ à 60°C.

10 EXEMPLE 1 BIS

Afin d'évaluer l'énergie dépensée on compare l'exemple 1 avec une installation connue comportant en série deux laveurs-venturi qui traitent le débit total du gaz refroidisseur, d'abord à l'eau puis par la soude.

- 15 Le gaz sortant à l'atmosphère est à 40-50°C. Il faut les investissements nécessaires au traitement de 300 000 m³/h à 560 mm C E, et une énergie de 630 kw.

- Par ailleurs, le volume d'air rejeté est 10 fois supérieur à celui de l'exemple 1 ; sa température est plus élevée pour les mêmes normes de rejet à 10 g de fluor par tonne de P₂O₅ fabriqué.

- Afin de comparer l'absorption entre les deux installations précédentes, on considère que dans les deux cas, le premier lavage est réalisé dans une colonne cyclonique sans recyclage ayant un nombre d'unité de transfert de 1,5
25 il faut pour le deuxième lavage un N U T de 5,22, dans le cas de l'exemple 1 bis ; par contre, dans le procédé de l'invention il suffit, dans le deuxième lavage d'un N U T de 3,14, les investissements sont moindres, et il n'y a
30 pas de consommation de soude.

EXEMPLE 2

- On mesure la quantité de vapeur entraînée dans l'exemple 1 selon l'invention ; on recircule un flux d'air à 44°C saturé de 249 000 m³ portant encore 15 400 kg d'eau
35 non condensée, on le complète par un flux d'air atmosphérique à 32°C et à 90% d'humidité d'un débit de 25 000 m³/h portant 760 kg d'eau : à la sortie de la cuve, l'air porte 58 950 kg d'eau il est à 68°C, à 90% d'humidité et d'un

débit de 363 000 m³/h, et à servi à évaporer 12 790 kg d'eau de la cuve.

EXEMPLE 3

5 On met en oeuvre la variante du procédé de l'invention comportant un pré-traitement. On traite des gaz surmontant une cuve d'attaque phosphorique, d'un débit de 170 000 m³/h environ. Ces gaz sont à 65°C saturé. Ils sont envoyés par un ventilateur dans un dispositif d'assainissement
10 constitué d'une colonne de lavage à deux étages de pulvérisation.

Afin d'avoir une eau "de procédé" très chaude et un meilleur rendement de lavage on complète le dispositif d'assainissement par un dispositif de lavage selon la
15 demande française 79/22082, avec un débit d'arrosage de 150 m³/h à 30°C.

On recueille de l'eau de lavage à 60°C environ, les gaz sortant de la colonne sont à 40-45°C, ils contiennent moins de 10 kg/j de fluor pour une production de 650 t/j
20 de P₂O₅.

Le procédé de l'invention est appliqué avantageusement dans la fabrication phosphorique. On réalise une fabrication particulièrement économique par le procédé au dihydrate de sulfate de calcium ou gypse, avec repulpage
25 du gypse résiduaire, celui-ci étant envoyé dans une zone d'épandage où il se décante et où l'eau refroidie est réutilisée.

L'invention trouve d'autres applications industrielles dans tout système en réaction à refroidissement par air.

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

- 1 - Procédé permettant de refroidir en continu, un réacteur par circulation d'air à la surface du milieu réactionnel, provoquant l'entraînement de la vapeur, caractérisé en ce que l'on crée une boucle de recirculation d'air comportant le passage sur le réacteur grâce à quoi l'air atteint une température voisine de la température du réacteur et se charge de vapeur, puis on traite l'air chargé de vapeur dans un système permettant l'élimination de la vapeur hors de la circulation, on réintroduit au moins une partie de l'air traité à la surface du réacteur, où il se charge de nouveau de vapeur et on rejette la partie d'air restante à l'atmosphère.
- 2 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on réintroduit l'air traité à la surface du réacteur, en l'adjoignant à une arrivée d'air frais.
- 3 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on traite la partie d'air restante au moyen d'une épuration et d'un refroidissement avant son rejet à l'atmosphère.
- 4 - Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'on réalise le traitement de l'air chargé de vapeur, au moyen d'un appareil condenseur, on élimine hors de la circulation les liquides provenant de la condensation de la vapeur, on divise l'air sortant du condenseur en deux parties, on en recircule une partie d'autant plus élevée que le condenseur est plus efficace.
- 5 - Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que l'on réalise le traitement de l'air chargé de vapeur au moyen d'un condenseur à mélange arrosé par de l'eau et on élimine ensemble les eaux d'arrosage et la vapeur condensée.
- 6 - Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que l'on réalise ledit traitement à contre-courant.
- 7 - Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que l'on réalise ledit traitement à co-courant.

8 - Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que l'on choisit comme appareil condenseur, une colonne cyclonique vide sans recirculation de liquide.

5 9 - Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que le condenseur est d'autant plus efficace que le débit de l'eau d'arrosage est élevée et sa température basse.

10 10 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 4 à 9, caractérisé en ce que l'on réalise un traitement préliminaire de contact gaz-liquide avant le condenseur.

11 - Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'on règle le débit d'air en recirculation selon la teneur en composés incondensables du mélange gazeux surmontant le réacteur.

15 12 - Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que l'on réalise l'épuration et le refroidissement de la partie d'air restante au moyen d'un lavage dans une colonne vide arrosée par de l'eau.

20 13 - Application du procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 précédentes au maintien en température d'un système d'attaque de phosphate par l'acide sulfurique, caractérisée en ce que l'on élimine la vapeur au moyen d'un contact avec l'acide sulfurique concentré destiné à la réaction d'attaque.

25 14 - Application du procédé selon l'une quelconque des revendications 4 à 12 précédentes au maintien en température d'un système de réaction d'attaque par un acide de minerai de phosphate de calcium dans la fabrication d'acide phosphorique, procédé qui comporte encore un système de filtration
30 et de lavage, caractérisée en ce que l'on utilise dans le système de filtration les eaux du condenseur chauffées par échange thermique avec les gaz de la réaction.

15 - Application selon la revendication 14 précédente caractérisée en ce que l'on arrose le condenseur grâce à de
35 l'eau provenant d'une surface d'épandage et qui a été refroidie.

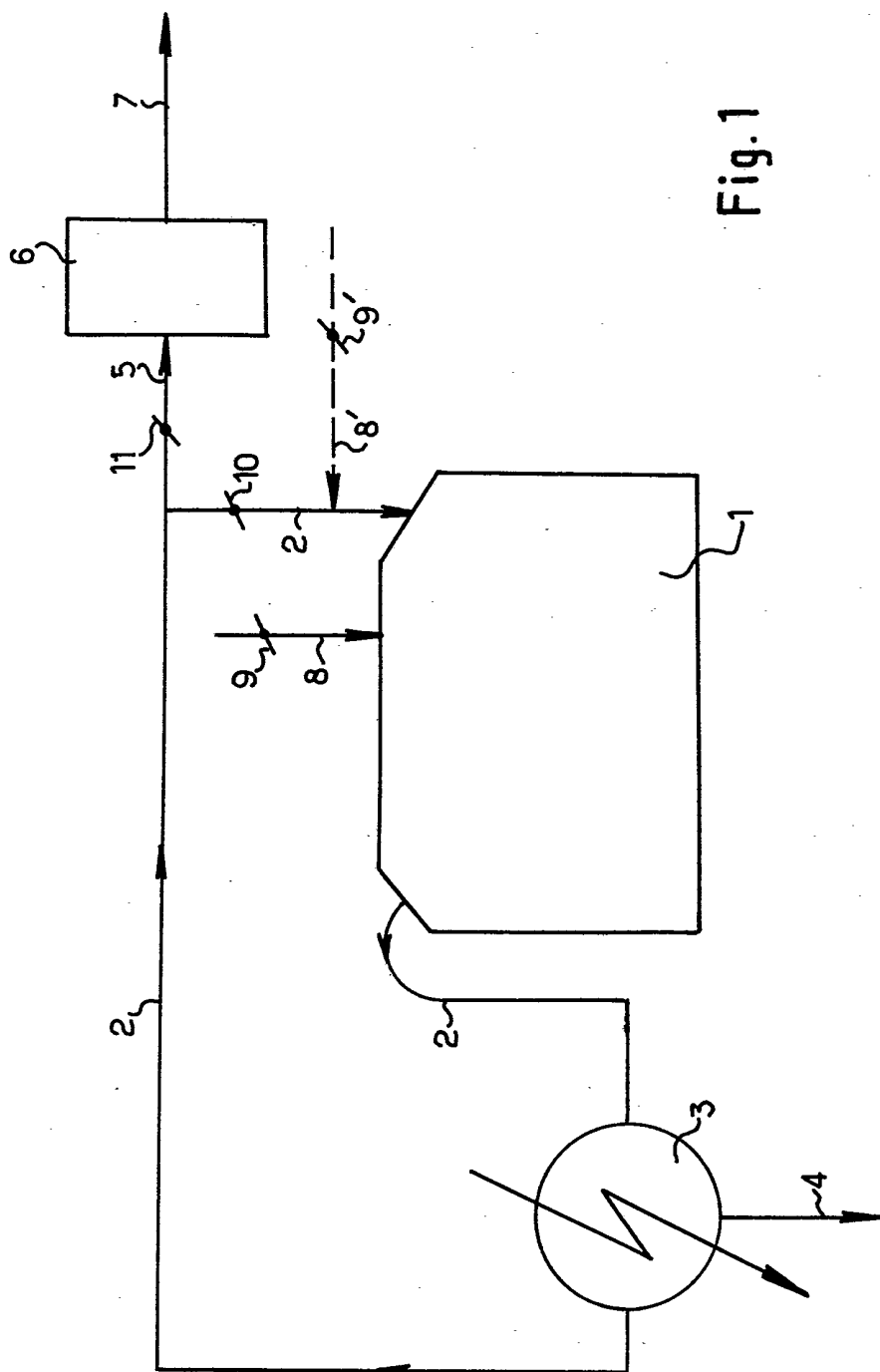


Fig. 1

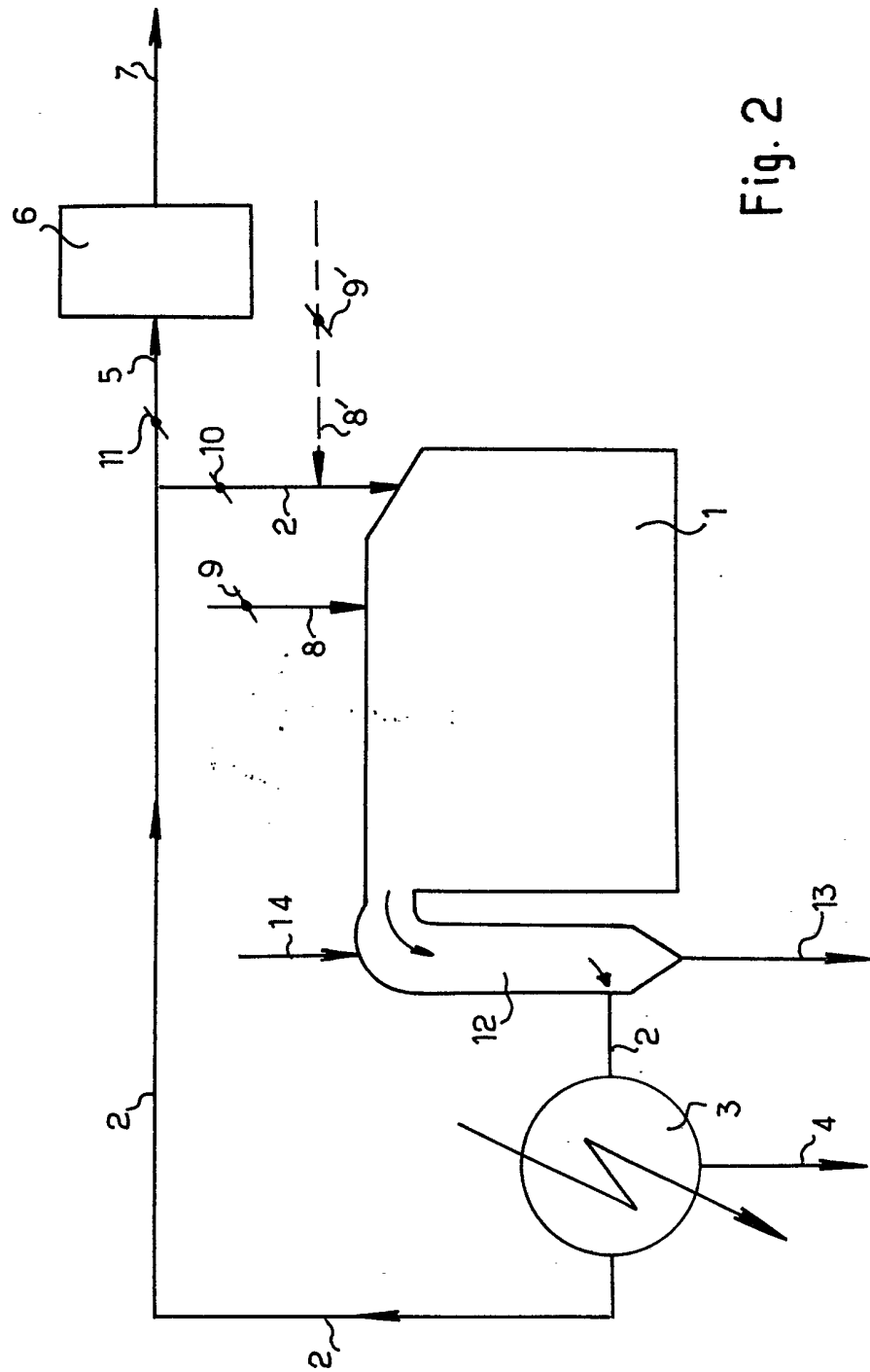


Fig. 2

Fig. 3

