

WO 2011/067321 A1

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle
Bureau international



(10) Numéro de publication internationale

WO 2011/067321 A1

(43) Date de la publication internationale
9 juin 2011 (09.06.2011)

PCT

(51) Classification internationale des brevets :
C01B 25/231 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2010/068709

(22) Date de dépôt international :
2 décembre 2010 (02.12.2010)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
BE 2009/0740 2 décembre 2009 (02.12.2009) BE

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :
PRAYON TECHNOLOGIES [BE/BE]; Rue Joseph Wauters 144, B-4480 Engis (BE).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : HOXHA, Antoine [BE/BE]; Avenue du Bois Impérial du Rognac 47, B-4121 Neuville-en-condroz (BE). FATI, Dorina [BE/BE]; Avenue du Bois Impérial du Rognac 47, B-4121 Neuville-en-Condroz (BE).

(74) Mandataires : CLAEYS, Pierre et al.; Holidaystraat 5, B-1831 Diegem (BE).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

(54) Title : METHOD FOR PRODUCING PHOSPHORIC ACID

(54) Titre : PROCEDE DE PRODUCTION D'ACIDE PHOSPHORIQUE

(57) Abstract : The invention relates to a method for producing phosphoric acid, including: attacking phosphate rock by means of sulfuric acid between 70° and 90° C with formation of a first calcium sulfate dihydrate crystal slurry, the aqueous acid phase of said slurry having free P₂O₅ content between 38 and 50 wt% and free SO₃ content that is less than 0.5 wt% and greater than 0.05 wt%; converting said first slurry by means of heating at a temperature greater than 90° C, thus giving rise to a second slurry formed of calcium sulfate hemihydrate crystals; and, within the second slurry, separating a produced phosphoric acid, having a free SO₃ content that is less than 2%, and a calcium sulfate hemihydrate filter cake.

(57) Abrégé : Procédé de production d'acide phosphorique, comprenant une attaque de roche phosphatée par de l'acide sulfurique entre 70 et 90C, avec formation d'une première bouillie de cristaux de sulfate de calcium dihydrate, la phase aqueuse acide de cette bouillie présentant une teneur en P₂O₅ libre comprise entre 38 et 50 % en poids et une teneur en SO₃ libre inférieure à 0,5 % et supérieure à 0,05 % en poids, une conversion de cette première bouillie par chauffage à une température supérieure à 90C, donnant lieu à une seconde bouillie formée de cristaux de calcium hémihydrate, et une séparation dans la seconde bouillie entre un acide phosphorique de production, présentant une teneur en SO₃ libre inférieure à 2 %, et un gâteau de filtration à base de sulfate de calcium hémihydrate.

“Procédé de production d’acide phosphorique.”

La présente invention est relative à un procédé de production d’acide phosphorique par attaque de roche phosphatée au moyen d’acide sulfurique.

5 Le procédé classique de ce type consiste à faire réagir la roche phosphatée avec l’acide sulfurique dans des conditions donnant lieu à une cristallisation de sulfate de calcium dihydrate ou gypse ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). La bouillie de gypse obtenue dans un premier réacteur peut être ensuite soumise, dans un second réacteur, à une maturation 10 permettant un grossissement des grains de sulfate formés, et cela pour augmenter la filtrabilité. La bouillie maturée est ensuite filtrée avec obtention d’un acide phosphorique présentant une teneur en P_2O_5 libre de l’ordre de 25 à 35 % en poids. Le gypse obtenu contient encore assez bien de P_2O_5 , soit non attaqué, soit cocrystallisé, c’est-à-dire fixé dans le 15 réseau cristallin du gypse. Cela limite le rendement d’extraction du P_2O_5 contenu dans le phosphate et rend le gypse impropre à certaines applications.

On connaît également des procédés de production d’acide phosphorique par attaque à l’acide sulfurique donnant, à des 20 températures et concentrations en P_2O_5 et/ou SO_3 plus élevées, une bouillie de sulfate de calcium sous forme d’hémihydrate ($\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$) ou d’anhydrite. Ces procédés donnent généralement un acide phosphorique concentré et un sulfate bien filtrable, mais le rendement d’extraction du P_2O_5 de ces procédés est inférieur au procédé classique. 25 Dans certain cas, on procède également, après cette attaque, à une conversion du sulfate de calcium hémihydrate obtenu en sulfate de

- 2 -

calcium dihydrate (v. Schrödter et al., *Phosphoric Acid and Phosphates, Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 2008, pages 8 et 9).

On connaît aussi des procédés comprenant une triple cristallisation de sulfate de calcium d'abord en hémihydrate, puis en 5 dihydrate et enfin à nouveau en hémihydrate (v. US-A-4588570).

En vue d'améliorer les résultats du procédé classique, on a prévu, après séparation de l'acide phosphorique de production à partir de la bouillie de gypse, de mélanger le reste de celle-ci à de l'acide sulfurique concentré et éventuellement de chauffer le tout, pour convertir 10 le gypse en sulfate de calcium hémihydrate. La seconde bouillie ainsi formée est filtrée à son tour et le filtrat acide est recyclé à l'étape d'attaque (voir FR 1485940). Ce procédé améliore nettement le rendement d'extraction en P_2O_5 . En effet le P_2O_5 cocristallisé dans le gypse au cours de l'attaque est libéré lors de la solubilisation des cristaux 15 de gypse, tandis que le sulfate de calcium, recristallisé en hémihydrate, est très pur et extrêmement bien filtrable. Toutefois ce procédé nécessite deux filtrations, c'est-à-dire deux filtres, d'où un encombrement énorme de l'installation à l'échelle industrielle.

Suivant une variante de ce procédé, on a prévu, après avoir 20 appliqué les conditions du procédé classique de formation d'une bouillie de gypse, de soumettre directement celle-ci à un mélange avec de l'acide sulfurique et éventuellement à un chauffage, sans en séparer préalablement l'acide phosphorique de production. La bouillie d'hémihydrate obtenue est filtrée en donnant un gâteau d'hémihydrate 25 très pur, mais un filtrat formé d'un mélange d'acide phosphorique et d'acide sulfurique. Pour obtenir un acide phosphorique de production de qualité, il faut alors soumettre ce mélange à une installation de désulfatation, ce qui ne résout donc pas les problèmes d'encombrement. On connaît encore d'autres procédés de production d'acide phosphorique 30 fort semblables au précédent comprenant une conversion de dihydrate

- 3 -

en hémihydrate et présentant ces mêmes inconvénients (GB-1164836, US-A-3984525).

On connaît enfin un procédé dans lequel on soumet à nouveau la roche phosphatée aux conditions d'attaque du procédé 5 classique de façon à obtenir une première bouillie dans laquelle le gypse formé présente une taille de grains permettant une bonne filtration. Une partie de cette première bouillie est alors prélevée et soumise à des conditions dans lesquelles le gypse est converti en hémihydrate, en formant ainsi une seconde bouillie. Le reste de la première bouillie est 10 alors mélangé à la seconde et le tout est filtré (voir WO 2005/118470).

La présente invention a pour but de mettre au point un procédé de production d'acide phosphorique par attaque de roche phosphatée au moyen d'acide sulfurique qui améliore la qualité de l'acide phosphorique de production et le rendement d'extraction du P_2O_5 à partir 15 de la roche. Ce procédé doit en outre pouvoir aisément être appliqué dans une installation classique existante et donc ne pas nécessiter de transformations coûteuses et indéfendables économiquement parlant.

Pour résoudre ces problèmes, il est prévu suivant l'invention un procédé de production d'acide phosphorique, comprenant

- 20 – une attaque en milieu aqueux de roche phosphatée par de l'acide sulfurique à une première température comprise entre 70 et 90°C, avec formation d'une première bouillie de cristaux de sulfate de calcium dihydrate en suspension dans une phase aqueuse acide, la phase aqueuse acide de cette bouillie présentant une teneur en P_2O_5 libre comprise entre 38 et 50 % en poids et une teneur en SO_3 libre inférieure à 0,5 % et supérieure à 0,05 % en poids,
- 25 – une conversion de cette première bouillie par chauffage à une température supérieure à 90°C, avec solubilisation des cristaux de sulfate de calcium dihydrate et recristallisation du sulfate de calcium solubilisé donnant lieu à une seconde bouillie formée de cristaux de 30

- 4 -

calcium hémihydrate en suspension dans une phase aqueuse à base d'acide phosphorique, et

- une séparation dans la seconde bouillie entre un acide phosphorique de production, présentant une teneur en SO₃ libre inférieure à 2 % et supérieure à 0,05 % en poids, et un gâteau de filtration à base de sulfate de calcium hémihydrate.

Dans la présente demande de brevet, il faut entendre que les teneurs en acide phosphorique libre et en acide sulfurique libre sont exprimées en P₂O₅ libre et en SO₃ libre.

10 D'une manière tout à fait inattendue, ainsi qu'il sera expliqué par la suite, le procédé suivant l'invention donne lieu pendant l'étape d'attaque dans les conditions précisées à une bouillie de cristaux de dihydrate, alors que l'homme de métier devait s'attendre à la formation d'hémihydrate. La cristallisation en dihydrate n'est pas 15 optimale, les cristaux sont petits, ils présentent une taille de grains ayant un d₅₀ inférieur à 20 µm. Une telle bouillie présenterait un coefficient de filtration très faible et elle ne pourrait donc être exploitée industriellement dans un processus nécessitant sa filtration. Cet aspect est toutefois sans importance suivant l'invention puisque cette première bouillie n'est pas 20 destinée à être filtrée.

Les conditions d'attaque sont telles qu'elles prévoient une réaction sensiblement stoechiométrique entre l'acide sulfurique introduit et le calcium contenu dans la roche phosphatée, principalement sous forme de carbonate et de phosphate de calcium. La phase aqueuse 25 acide de cette première bouillie résultant de l'attaque ne contient pas ou extrêmement peu d'acide sulfurique libre et sa teneur en P₂O₅ libre est assez élevée.

Avantageusement, la température d'attaque peut être comprise entre 70 et 80°C.

30 D'une manière préférentielle la concentration en P₂O₅ libre résultant de l'étape d'attaque pourra être de 40 à 45% en poids.

- 5 -

La concentration en SO₃ libre de la phase aqueuse acide de la première bouillie peut être de 0,1 à 0,4 % en poids.

Cette première bouillie est alors directement soumise, dans sa totalité, à une étape de conversion qui consiste à la chauffer à une 5 température supérieure à 90°C, de préférence comprise entre 90 et 105°C. Ce chauffage occasionne de manière connue une solubilisation des cristaux de gypse, une libération du P₂O₅ cocrystallisé dans le gypse pendant l'étape d'attaque et une recristallisation du sulfate de calcium sous forme d'hémihydrate.

10 On obtient ainsi d'une manière simple et aisée une seconde bouillie dans laquelle les cristaux d'hémihydrate ont une forme sphérique et sont de taille courante, en présentant par exemple un d₅₀ de 60 µm, ce qui donne un gâteau de filtration présentant un excellent coefficient de filtration.

15 L'acide de production a une teneur en SO₃ libre extrêmement faible avantageusement de l'ordre de 0,05 % à moins de 1 % en poids, ce qui en fait un acide phosphorique de qualité. On peut avantageusement obtenir un acide phosphorique de production présentant une teneur en P₂O₅ libre de 35 à 45 % en poids.

20 Selon une forme de réalisation de l'invention, l'étape de chauffage de la première bouillie ne comprend aucune addition d'acide sulfurique. On peut toutefois envisager que le procédé comprenne, pendant l'étape de conversion de la première bouillie, une introduction dans celle-ci d'acide sulfurique. La quantité d'acide sulfurique ajoutée 25 doit cependant être dosée de manière précise pour que, après la filtration de la seconde bouillie, l'acide phosphorique de production contienne une teneur en SO₃ libre inférieure à 2 % en poids, de préférence de l'ordre de 0,05 à 1,5 % en poids, en particulier de l'ordre de 0,05 à moins de 1 % en poids. Il est important de ne pas dépasser cette teneur afin de ne pas 30 polluer l'acide phosphorique par de l'acide sulfurique ce qui le rendrait

- 6 -

impropre à l'utilisation en tant qu'acide phosphorique et nécessiterait une étape de désulfatation.

Suivant une forme préférée de réalisation de l'invention, le procédé comprend l'étape d'attaque dans un premier réacteur, et un transfert de la première bouillie du premier réacteur à un second réacteur, dans lequel est effectuée l'étape de conversion avec formation de la seconde bouillie, l'étape de séparation étant effectuée sur un filtre. Ce procédé présente l'avantage de pouvoir être utilisé dans une installation existante de production d'acide phosphorique par attaque classique à l'acide sulfurique. Le premier réacteur est le réacteur d'attaque de l'installation classique, dans lequel des conditions d'attaque différentes sont appliquées. Le deuxième réacteur est le réacteur de maturation de l'installation classique. Comme un grossissement des grains de gypse résultant de l'attaque n'est pas nécessaire suivant l'invention, on peut utiliser ce réacteur de maturation comme réacteur de conversion. Enfin le filtre de l'installation classique peut être utilisé pour filtrer de l'hémihydrate au lieu de gypse. Ce filtre peut être n'importe quel dispositif de filtration connu, approprié, par exemple un filtre à bande, un dispositif à cellules filtrantes disposées en carrousel, entre autres.

Le procédé suivant l'invention est avantageusement effectué en continu. De préférence le temps de séjour dans le premier réacteur est de 2 à 4 h et le temps de séjour dans le second réacteur de 0,5 à 1,5 h. Les temps de séjour correspondent aux temps de séjour dans les réacteurs d'attaque et de maturation d'une installation classique.

D'autres modes de réalisation de l'invention sont indiqués dans les revendications annexées.

D'autres détails et particularités de l'invention ressortiront de la description donnée ci-après, à titre non limitatif, et avec référence aux dessins annexés.

- 7 -

La figure 1 représente sous la forme d'un schéma d'écoulement un exemple d'installation mettant en œuvre un procédé suivant l'invention.

5 La figure 2 est un graphique illustrant des régions de formation de dihydrate et d'hémi-hydrate en fonction de la température, de la concentration en P_2O_5 et de la concentration en SO_3 .

La figure 3 est un graphique qui illustre les différents processus appliqués pour la production d'acide phosphorique par attaque sulfurique.

10 L'installation illustrée sur la figure 1 comprend un réacteur d'attaque 1 dans lequel on introduit en 2 de la roche phosphatée broyée et en 3 de l'acide sulfurique, par exemple de l'acide sulfurique concentré à 98-99 % en poids. Une solution aqueuse d'acide phosphorique issue du procédé peut avantageusement être recyclée en 4 dans le réacteur 1.

15 Les conditions opératoires appliquées dans ce réacteur sont les suivantes :

Température	:	70-80°C
% P_2O_5 libre	:	38-50 % en poids
% SO_3 libre	:	0,05 % - < 0,5 % en poids
20 Temps de séjour	:	2-4 h.

Contrairement à ce qui est attendu par l'homme de métier, on obtient des cristaux de dihydrate.

En effet, on peut consulter à présent la figure 2. Le graphique représenté est extrait de A.V. Slack, Phosphoric Acid, Vol. 1, Part I, éd. Marcel Dekker Inc., 1968, New York. La température est indiquée en °C en ordonnée, les concentrations en P_2O_5 et en SO_3 en abscisse. Les courbes représentent l'équilibre entre dihydrate et hémi-hydrate. La région du graphique située en dessous de ces courbes correspond aux conditions de formation de dihydrate, celle située au-dessus de ces courbes à celles de formation d'hémi-hydrate. L'ellipse en hachuré représente la zone répondant aux conditions préférentielles de

- 8 -

l'attaque selon la présente invention. Au contraire de ce qui est prévu à l'examen de ce graphique, on obtient suivant l'invention une bouillie stable de cristaux de dihydrate, et non d'hémihydrate.

On peut tirer la même conclusion de l'examen du graphique
5 extrait de P. Becker, Phosphates and Phosphoric Acid. 2^e éd., Marcel Dekker Inc., 1989, New York – Bâle. Dans ce graphique la température est indiquée en ordonnée et la concentration en P₂O₅ en abscisse. Dans le coin inférieur gauche du graphique se trouve la région de formation du dihydrate, dans le coin supérieur droit la région de formation de l'anhydrite et entre les deux la région de formation de l'hémihydrate. La zone A correspond aux conditions du procédé classique avec formation du gypse. Les zones B et C, reliées par une flèche, et D et E, reliées par une flèche, correspondent aux conditions de deux procédés formant en premier lieu de l'hémihydrate et convertissant ensuite celui-ci en dihydrate. Les zones F et G reliées par une flèche représentent les conditions d'un procédé formant en premier lieu du dihydrate et convertissant ensuite celui-ci en hémihydrate.

10
15

L'ellipse marquée par une astérisque répond aux conditions d'attaque suivant l'invention et l'ellipse marquée par deux astérisques, reliée à la première par une flèche, répond aux conditions de la conversion suivant l'invention.

20 Selon les connaissances générales de l'homme de métier, on pouvait donc s'attendre à la formation d'hémihydrate dans les deux zones correspondant à ces deux ellipses, ce qui n'est pas le cas et est déjà surprenant en soi.

25 La totalité de la bouillie de gypse obtenue dans le réacteur 1 est alors transférée par le conduit 6, muni de moyens de transfert connus en soi, à un réacteur de conversion 7. Dans ce réacteur, les conditions opératoires suivantes sont appliquées :

30 Température : 90-105°C
% P₂O₅ : 35-45 % en poids

- 9 -

% SO₃ : 0,1 % - <1,0 % en poids

Temps de séjour : 0,5-1,5 h.

Pour chauffer ce réacteur, on peut appliquer des moyens courants, par exemple un chauffage direct, une injection de vapeur d'eau 5 dans le milieu de conversion ou une combinaison des deux. Toute autre source de chaleur appropriée peut bien entendu être utilisée à cet effet. Sous l'effet de l'augmentation de chaleur, les cristaux de gypse se solubilisent, le P₂O₅ cocrystallisé est libéré et le sulfate de calcium recristallise sous forme de cristaux d'hémihydrate relativement purs.

10 Selon une variante de procédé, il est possible, pour améliorer encore la conversion du gypse en hémihydrate, d'ajouter dans le réacteur de conversion 7 une petite quantité dosée d'acide sulfurique. Cette quantité doit toutefois être telle que la teneur en SO₃ libre dans l'acide de production soit inférieure à 2 % en poids, de préférence à 1%. 15 L'acide de production ne peut pas être pollué par cet ajout d'acide sulfurique.

Le procédé illustré comprend un transfert de la bouillie du réacteur 7 par le conduit 9 vers un filtre 10 de type courant.

Dans une première section du filtre on obtient un filtrat en 20 11 qui est l'acide phosphorique de production et un gâteau de filtration.

Le procédé illustré comprend deux étapes de lavage du gâteau. Le second lavage est effectué à l'aide d'un liquide de lavage qui est de préférence de l'eau, alimentée en 12.

25 Le produit de ce lavage obtenu en 13 est une solution aqueuse à faible teneur en acide phosphorique qui sert comme liquide de lavage alimenté en 14 à la première étape de lavage. Le produit de ce premier lavage, obtenu en 15, est une solution aqueuse d'acide phosphorique qui peut être recyclée en 4 au réacteur d'attaque 1, par l'intermédiaire d'un conduit de recyclage 16.

30 Par rapport au procédé dit classique, le procédé suivant l'invention offre l'avantage d'un rendement d'extraction amélioré, étant

- 10 -

5 donné la recristallisation, et de la production d'un acide à teneur élevée en P₂O₅, avec une teneur de plus de 35% en poids, au lieu des 25 à 30% obtenus par le procédé classique. Le gâteau d'hémihydrate sec est bien valorisable dans l'industrie. Ses propriétés de mise en tas sont excellentes, car en présence d'eau ou d'humidité l'hémihydrate se 10 reconvertis en gypse. Ces améliorations sont obtenues d'une manière simple dans une installation existante, sans en augmenter l'encombrement.

10 Le procédé suivant l'invention va être décrit ci-dessous de manière plus détaillée à l'aide d'exemples de réalisation non limitatifs.

Exemple 1

15 Un essai pilote a été réalisé avec un phosphate sédimentaire provenant du Moyen-Orient contenant 29,5 % de P₂O₅, 45,3 % de CaO, 3,2 % de F, 3,8 % de CO₂. La distribution granulométrique de la roche broyée était proche de celle généralement utilisée dans les usines d'acide phosphorique (1,1 % passant à 500 µm, 48,8 % passant à 150 µm et 70 % passant à 75 µm).

20 Le phosphate est introduit dans le réacteur d'attaque d'un volume de 30 litres par une vis d'alimentation et le débit (3,2 kg/h) est régulé par un système à perte de poids. Deux pompes dosantes injectent l'acide sulfurique (2,5 kg/h) et l'acide recyclé (9,2 kg/h) issu du lavage du gâteau de filtration. La température est maintenue constante, à la valeur requise, par un système de chauffage.

25 L'attaque du phosphate par l'acide sulfurique a été réalisée dans les conditions suivantes :

Teneur en P ₂ O ₅	:	38,2 % en poids
Excès en SO ₃	:	0,45 % en poids
Température	:	76°C
30 Teneur en solides	:	33 % en poids

- 11 -

Le débit de sortie de la pulpe d'attaque est d'environ 9 l/h. Le temps de séjour moyen dans le réacteur d'attaque (calculé comme le rapport entre le volume du réacteur et le débit de sortie de la bouillie de dihydrate) est donc d'environ $30 \text{ l} / 9 \text{ l/h} = 3,3$ heures. Dans ces 5 conditions, on obtient une bouillie stable de cristaux de dihydrate de petite taille (d_{50} inférieur à 20 µm). Il s'agit principalement de cristaux isolés, mais on observe aussi des cristaux en croix et en étoiles. Ces cristaux, qui auraient une très mauvaise filtrabilité, ne sont pas filtrés.

La bouillie de gypse obtenue lors de cette première étape 10 est alors réchauffée à 95°C dans un second réacteur. Un faible ajout d'acide sulfurique (environ 300 gr/h) est réalisé afin d'obtenir la teneur en SO₃ libre d'un acide phosphorique normal (1,3 % en poids). Dans ces conditions la recristallisation du gypse en hémihydrate a été très aisée. Des cristaux de forme sphérique et de taille normale ($d_{50} = 60 \mu\text{m}$) ont 15 été obtenus.

Des essais de filtration et de lavage ont été réalisés sur la bouillie de hémihydrate afin de déterminer le coefficient de filtration. Les coefficients obtenus sont excellents (11,3 tonnes de P₂O₅ par jour /m²).

L'acide phosphorique produit contient 35,3 % en poids de 20 P₂O₅ et 1,3 % en poids de SO₃ libre. Le gâteau de hémihydrate de filtration obtenu contient une teneur totale en P₂O₅ de 0,53 % en poids ce qui correspond à un rendement total d'extraction du P₂O₅ (attaque et filtration) de 97,9 % en poids. La teneur en eau libre du gateau hémihydrate est de 22,5% et l'eau de cristallisation est de 6,3% ce qui 25 confirme bien qu'il s'agit de hémihydrate. Après réhydratation, le teneur en eau libre descend à environ 9,5%.

Exemple 2

Une bouillie formée de sulfate de calcium et d'acide phosphorique titrant en poids 50 % de P₂O₅ et 0,15 % de SO₃ est 30 obtenue par attaque d'un phosphate nord-africain (30 % de P₂O₅, 50,1 % de CaO, 3,6 % de F).

- 12 -

Elle est stable sous forme de dihydrate lorsque la température est de 72°C.

Ensuite elle est soumise à une augmentation de température de 1°C/5 minutes. Lorsque la température atteint 100°C on 5 observe le début de la conversion dihydrate/hémihydrate caractérisée par une chute légère de température (processus endothermique).

Lorsque la température atteint 102°C, la conversion est terminée et le sulfate de calcium hémihydrate est désormais la forme stable. La conversion est confirmée par l'observation au microscope de 10 cristaux. L'acide phosphorique obtenu contient 48,2 % de P₂O₅ et 0,14 % de SO₃.

Exemple 3

Une bouillie formée de sulfate de calcium et d'acide phosphorique titrant en poids 41,6 % de P₂O₅ 0,4 % de SO₃ ; 0,24 % de 15 Al₂O₃ ; 0,99 % de F est obtenue par attaque d'un phosphate nord-africain.

Elle est stable, au moins pendant un temps de 8 heures, sous forme de dihydrate lorsque la température est de 78°C.

Ensuite elle est soumise à un ajout d'acide sulfurique, par 20 paliers de 0,2 %. Lorsque la teneur en SO₃ dans la phase liquide est de 0,6 % les deux phases (dihydrate et hémihydrate) sont stables et coexistent. Lorsque la teneur en SO₃ dans la phase liquide est de 0,8 % de SO₃ la conversion en hémihydrate est complète, la phase hémihydrate est désormais la forme stable. La conversion est confirmée 25 par l'observation au microscope de cristaux, mesure de l'eau de cristallisation (6,18 %) et diffraction par rayons X (DRX).

Il doit être entendu que la présente invention n'est en aucune façon limitée aux modes de réalisation décrits ci-dessus et que bien des modifications peuvent y être apportées dans le cadre des 30 revendications annexées.

- 13 -

REVENDICATIONS

1. Procédé de production d'acide phosphorique, comprenant
 - une attaque en milieu aqueux de roche phosphatée par de l'acide sulfurique à une première température comprise entre 70 et 90°C, avec formation d'une première bouillie de cristaux de sulfate de calcium dihydrate en suspension dans une phase aqueuse acide, la phase aqueuse acide de cette bouillie présentant une teneur en P₂O₅ libre comprise entre 38 et 50 % en poids et une teneur en SO₃ libre inférieure à 0,5 % et supérieure à 0,05 % en poids,
 - une conversion de cette première bouillie par chauffage à une température supérieure à 90°C, avec solubilisation des cristaux de sulfate de calcium dihydrate et recristallisation du sulfate de calcium solubilisé donnant lieu à une seconde bouillie formée de cristaux de calcium hémihydrate en suspension dans une phase aqueuse à base d'acide phosphorique, et
 - une séparation dans la seconde bouillie entre un acide phosphorique de production, présentant une teneur en SO₃ libre inférieure à 2 % et supérieure à 0,05 % en poids, et un gâteau de filtration à base de sulfate de calcium hémihydrate.
2. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que l'acide phosphorique de production obtenu présente une teneur en P₂O₅ de 35 à 45 % en poids.
3. Procédé suivant l'une ou l'autre des revendications 1 et 2, caractérisé en ce qu'il comprend, pendant l'étape de conversion de la première bouillie, une introduction dans celle-ci d'acide sulfurique.
4. Procédé suivant l'une ou l'autre des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que l'étape de chauffage de la première bouillie ne comprend aucune addition d'acide sulfurique.
5. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce qu'il comprend l'étape d'attaque dans un premier

- 14 -

réacteur, et un transfert de la première bouillie du premier réacteur à un second réacteur dans lequel est effectuée l'étape de conversion, avec la formation de la seconde bouillie, l'étape de séparation étant effectuée sur un filtre.

5 6. Procédé suivant la revendication 5, caractérisé en ce que le chauffage a lieu par chauffage du second réacteur, par injection de vapeur d'eau dans la seconde bouillie, ou par ces deux processus simultanément.

10 7. Procédé suivant l'une ou l'autre des revendications 5 et 6, caractérisé en ce que le temps de séjour dans le premier réacteur est de 2 à 4 h et le temps de séjour dans le second réacteur de 0,5 à 1,5 h.

15 8. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce qu'il comprend en outre au moins une étape de lavage du gâteau de filtration par un liquide de lavage avec obtention d'un produit de lavage phosphorique.

9. Procédé suivant la revendication 8, caractérisé en ce qu'il comprend en outre un recyclage du produit de lavage phosphorique issu d'au moins une étape de lavage susdite à l'étape d'attaque.

10. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce qu'il est effectué en continu.

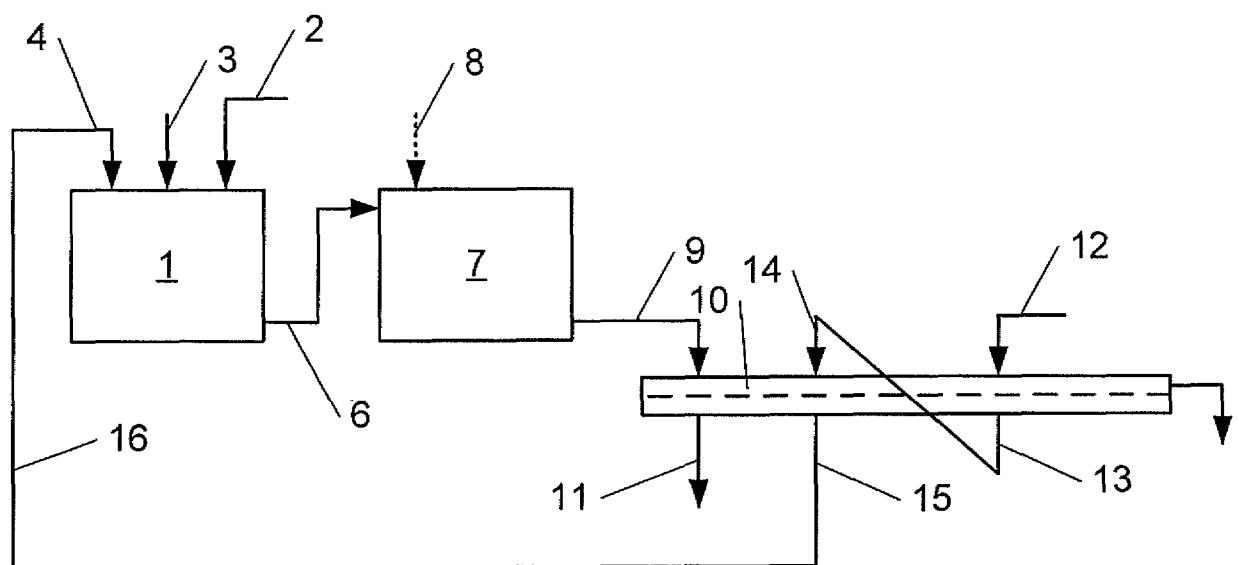


Fig. 1

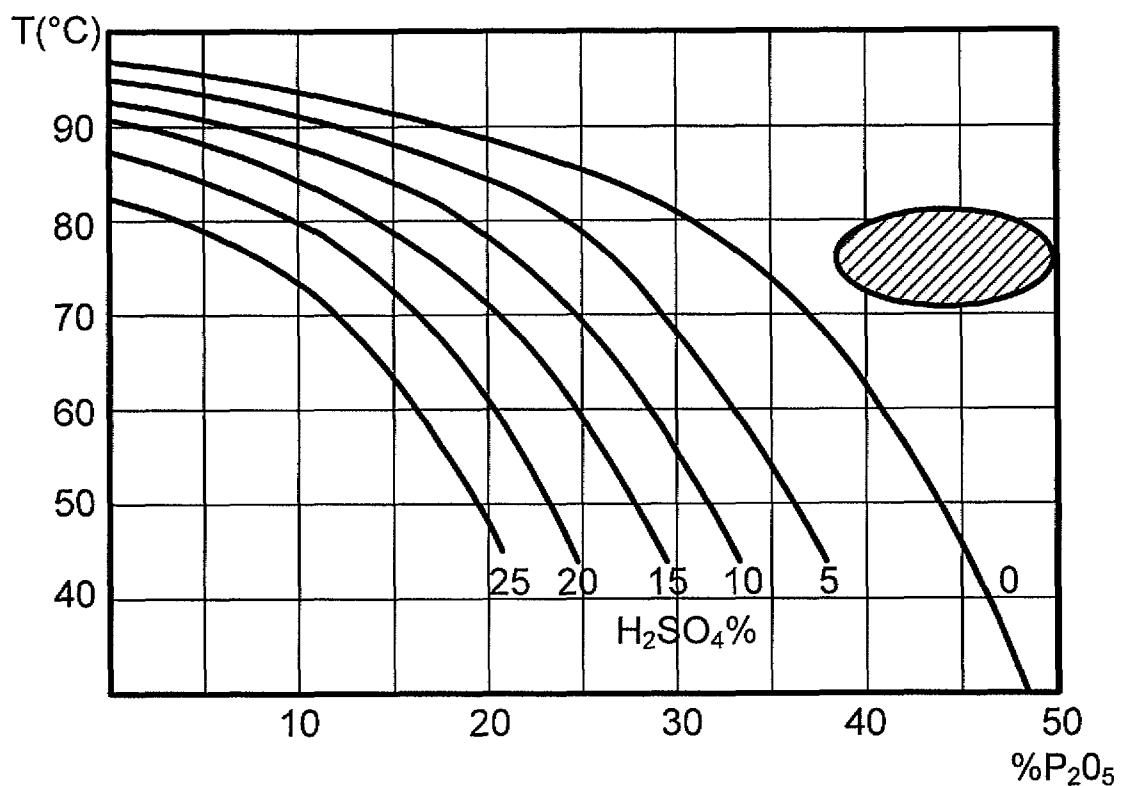


Fig. 2

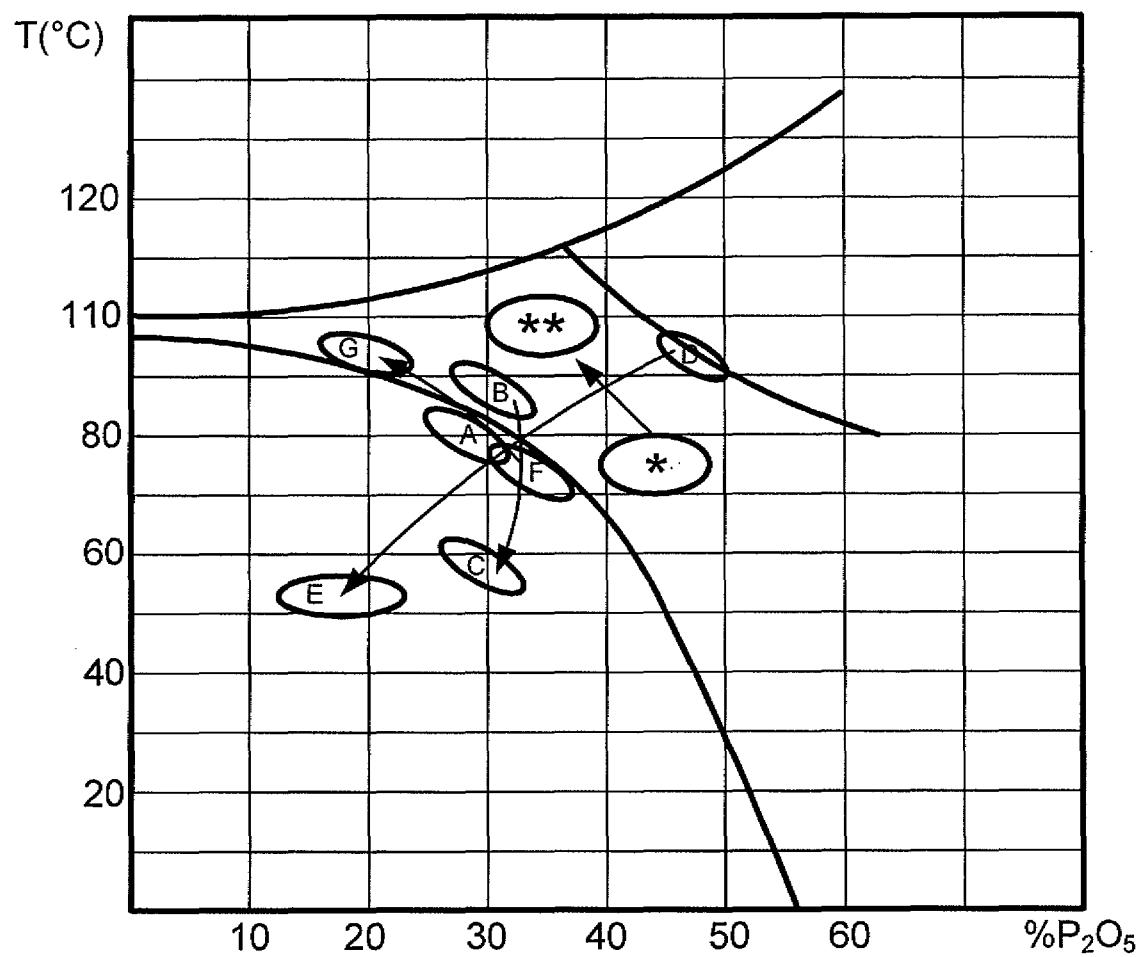


Fig. 3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2010/068709

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C01B25/231
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C01B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	<p>Schrödter, K. et al: "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry – Phosphoric Acid and Phosphates", Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 2008, pages 1-48, XP002593034, Weinheim Retrieved from the Internet: URL:http://mrw.interscience.wiley.com/emrw/9783527306732/ueic/article/a19_465/current/pdf [retrieved on 2010-07-20] cited in the application page 6, paragraph 1.2.2 – page 9, left-hand column, last paragraph</p> <p style="text-align: center;">-----</p> <p style="text-align: center;">-/-</p>	1-10

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
12 January 2011	25/01/2011

Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Hartlieb, Ariane
--	--

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2010/068709

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CA 915 883 A (PRAYON) 5 December 1972 (1972-12-05) page 2, lines 1-2 page 4, line 6 - page 6, line 9 -----	1-10
Y	GB 1 164 836 A (VER PHOSPHATDUENGERWERKE [DE]) 24 September 1969 (1969-09-24) cited in the application page 1, lines 11-18 page 2, line 36 - page 3, line 67 claims -----	1-10
Y	US 3 523 754 A (YASUTAKE YOSHITO ET AL) 11 August 1970 (1970-08-11) column 1, lines 31-37 column 2, line 15 - column 4, line 70 example 1 claims -----	1-10
Y	US 3 984 525 A (WILLIAMS THOMAS ALAN ET AL) 5 October 1976 (1976-10-05) cited in the application figure 1 column 1, lines 30-42 column 3, lines 25-46 -----	1-10
Y	US 2004/047790 A1 (FENG YISHENG [CN] ET AL) 11 March 2004 (2004-03-11) paragraphs [0001] - [0009], [0015], [0018] -----	1-10
X	US 4 588 570 A (DAVISTER ARMAND L [BE] ET AL) 13 May 1986 (1986-05-13) cited in the application column 2, lines 26-33 column 3, lines 5-57 examples 1,3 -----	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No
PCT/EP2010/068709

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
CA 915883	A	05-12-1972	NONE		
GB 1164836	A	24-09-1969	DE	1592287 A1	15-04-1971
			FR	1531371 A	05-07-1968
			LU	54052 A	06-11-1967
			NL	6615884 A	20-02-1968
US 3523754	A	11-08-1970	BE	696523 A	18-09-1967
			DE	1667412 A1	13-04-1972
			GB	1175577 A	23-12-1969
US 3984525	A	05-10-1976	NONE		
US 2004047790	A1	11-03-2004	AU	8751601 A	22-03-2002
			WO	0220400 A1	14-03-2002
			CN	1340457 A	20-03-2002
US 4588570	A	13-05-1986	AT	37017 T	15-09-1988
			AU	569070 B2	21-01-1988
			WO	8403690 A1	27-09-1984
			BR	8407074 A	27-08-1985
			CA	1211919 A1	30-09-1986
			DE	3473867 D1	13-10-1988
			DK	558184 A	23-11-1984
			EP	0169842 A1	05-02-1986
			ES	8507078 A1	01-12-1985
			FI	851524 A	17-04-1985
			GR	81479 A1	11-12-1984
			IL	71295 A	20-10-1987
			IN	160318 A1	04-07-1987
			IT	1173450 B	24-06-1987
			JP	4054615 B	31-08-1992
			JP	60500909 T	20-06-1985
			LU	84713 A1	14-11-1984
			MA	20070 A1	01-10-1984
			MX	168186 B	10-05-1993
			OA	7998 A	31-01-1987
			PH	21586 A	11-12-1987
			SU	1653540 A3	30-05-1991
			ZA	8402107 A	31-10-1984

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale n°

PCT/EP2010/068709

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

INV. C01B25/231

ADD.

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

C01B

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	<p>Schrödter, K. et al: "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry – Phosphoric Acid and Phosphates", Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 2008, pages 1-48, XP002593034, Weinheim</p> <p>Extrait de l'Internet: URL:http://mrw.interscience.wiley.com/emrw/9783527306732/ueic/article/a19_465/current/pdf [extrait le 2010-07-20]</p> <p>cité dans la demande page 6, alinéa 1.2.2 – page 9, colonne de gauche, dernier alinéa</p> <p>-----</p> <p style="text-align: center;">-/-</p>	1-10



Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents



Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

T document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

X document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

Y document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

& document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

12 janvier 2011

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

25/01/2011

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL – 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Hartlieb, Ariane

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/EP2010/068709

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	CA 915 883 A (PRAYON) 5 décembre 1972 (1972-12-05) page 2, ligne 1-2 page 4, ligne 6 - page 6, ligne 9 -----	1-10
Y	GB 1 164 836 A (VER PHOSPHATDUENGERWERKE [DE]) 24 septembre 1969 (1969-09-24) cité dans la demande page 1, ligne 11-18 page 2, ligne 36 - page 3, ligne 67 revendications -----	1-10
Y	US 3 523 754 A (YASUTAKE YOSHITO ET AL) 11 août 1970 (1970-08-11) colonne 1, ligne 31-37 colonne 2, ligne 15 - colonne 4, ligne 70 exemple 1 revendications -----	1-10
Y	US 3 984 525 A (WILLIAMS THOMAS ALAN ET AL) 5 octobre 1976 (1976-10-05) cité dans la demande figure 1 colonne 1, ligne 30-42 colonne 3, ligne 25-46 -----	1-10
Y	US 2004/047790 A1 (FENG YISHENG [CN] ET AL) 11 mars 2004 (2004-03-11) alinéas [0001] - [0009], [0015], [0018] -----	1-10
X	US 4 588 570 A (DAVISTER ARMAND L [BE] ET AL) 13 mai 1986 (1986-05-13) cité dans la demande colonne 2, ligne 26-33 colonne 3, ligne 5-57 exemples 1,3 -----	1

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2010/068709

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
CA 915883	A	05-12-1972	AUCUN		
GB 1164836	A	24-09-1969	DE	1592287 A1	15-04-1971
			FR	1531371 A	05-07-1968
			LU	54052 A	06-11-1967
			NL	6615884 A	20-02-1968
US 3523754	A	11-08-1970	BE	696523 A	18-09-1967
			DE	1667412 A1	13-04-1972
			GB	1175577 A	23-12-1969
US 3984525	A	05-10-1976	AUCUN		
US 2004047790	A1	11-03-2004	AU	8751601 A	22-03-2002
			WO	0220400 A1	14-03-2002
			CN	1340457 A	20-03-2002
US 4588570	A	13-05-1986	AT	37017 T	15-09-1988
			AU	569070 B2	21-01-1988
			WO	8403690 A1	27-09-1984
			BR	8407074 A	27-08-1985
			CA	1211919 A1	30-09-1986
			DE	3473867 D1	13-10-1988
			DK	558184 A	23-11-1984
			EP	0169842 A1	05-02-1986
			ES	8507078 A1	01-12-1985
			FI	851524 A	17-04-1985
			GR	81479 A1	11-12-1984
			IL	71295 A	20-10-1987
			IN	160318 A1	04-07-1987
			IT	1173450 B	24-06-1987
			JP	4054615 B	31-08-1992
			JP	60500909 T	20-06-1985
			LU	84713 A1	14-11-1984
			MA	20070 A1	01-10-1984
			MX	168186 B	10-05-1993
			OA	7998 A	31-01-1987
			PH	21586 A	11-12-1987
			SU	1653540 A3	30-05-1991
			ZA	8402107 A	31-10-1984