



**Installation et réacteur pour la synthèse directe d'acide chlorhydrique
à partir d'hydrogène et de chlore avec récupération de chaleur**

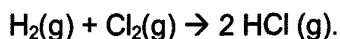
Domaine technique de l'invention

5 L'invention concerne le domaine du génie chimique, et plus particulièrement une installation et un réacteur pour la synthèse directe d'acide chlorhydrique gazeux par réaction directe entre l'hydrogène et le chlore, qui permet de récupérer au moins une partie de la chaleur de la réaction sous la forme de vapeur d'eau saturée sous pression.

10

Etat de la technique

Une voie pour la synthèse industrielle de l'acide chlorhydrique utilise la réaction directe entre l'hydrogène et le chlore en phase gazeuse :



15 Cette réaction est fortement exothermique (environ 92 kJ/mol HCl produit) et génère une température de flamme de l'ordre de 2500°C à 3000°C. Par conséquent, le réacteur doit être refroidi en permanence, typiquement par un fluide tel que l'eau ou la vapeur d'eau. La consommation en eau de refroidissement d'une telle unité de synthèse directe d'acide chlorhydrique est considérable.

20

D'une manière générale, un tel procédé comprend deux étapes :

- (i) la formation de HCl gazeux dans un réacteur (appelé aussi « four ») par la réaction indiquée ci-dessus,
 - (ii) l'absorption de ce gaz dans de l'eau dans un absorbeur pour produire de
- 25 l'acide chlorhydrique liquide.

Le four de synthèse et l'absorbeur doivent être refroidis. Il en est de même de l'acide liquide qui résulte du procédé. L'utilisation de la chaleur résiduelle du procédé est un facteur important pour son évaluation économique.

30

Ainsi, la demande de brevet EP 1 671 926 A1 (SGL Carbon AG) décrit un procédé de récupération de la chaleur provenant d'un four de synthèse directe de HCl dans lequel l'eau de refroidissement est utilisée comme solvant ou comme réactant dans un autre procédé. Cependant, la vapeur d'eau à haute pression est d'une utilité plus universelle

35 dans un site industriel, et il serait souhaitable de pouvoir utiliser un maximum de la

chaleur résiduelle du procédé de synthèse directe de HCl sous cette forme. De tels réacteurs sont décrits dans de nombreux documents (par exemple la demande de brevet DE 1 08 493 (Siemens Planawerke)), et de telles unités de synthèse existent sur le marché. La demande de brevet FR 2 525 202 (Le Carbone Lorraine) décrit un
5 dispositif qui cherche, par un choix judicieux des températures des fluides de refroidissement dans les différentes zones du four et de l'absorbeur, à améliorer le taux de récupération de chaleur sous la forme de vapeur d'eau sous pression.

Le brevet EP 0 103 863 B1 (Le Carbone Lorraine) décrit une unité de synthèse dans laquelle le brûleur se situe dans la partie supérieure, la flamme étant dirigée vers le
10 bas, et dans laquelle l'eau d'absorption du HCl gazeux ruissèle sur les parois intérieures du réacteur, s'enrichissant progressivement de HCl, et dans laquelle l'eau de refroidissement refroidit les parois du réacteur, pourvu de blocs et tubes d'échange thermique, à contre-courant. Le fait d'introduire de l'eau dans la chambre du réacteur engendre des problèmes de corrosion qui appellent à l'utilisation du graphite comme
15 matériau de construction du réacteur.

La demande de brevet FR 2 628 092 (Sigri GmbH) décrit un four de synthèse directe d'acide chlorhydrique dans lequel un fluide caloporteur circule entre un échangeur de chaleur qui forme la paroi du segment médian du four et un générateur de vapeur d'eau pour générer de la vapeur saturée à une température comprise entre 170°C et
20 230°C et une pression d'au moins 7 bar.

Selon l'état de la technique, le four et l'absorbeur sont en graphite, comme cela est décrit dans le document FR 2 525 202 précité. Le brevet EP 0 497 712 B1 décrit un four tout en graphite, commercialisé sous la dénomination USL par la société Le
25 Carbone Lorraine. Historiquement, on utilisait des matériaux céramiques puis métalliques (voir les brevets DE 506 634 (Röhm & Haas), FR 938 010 (Societa elettrica ed elettrochimica del Caffaro) et DE 857 343 (Chlorberag)). Cependant, l'utilisation de métal entraîne des contraintes pour le choix des températures à l'intérieur du four. En effet, selon l'enseignement du document FR 2 628 092 précité, on peut utiliser de
30 l'acier pour la partie la plus chaude du four, mais dès qu'il y a un risque de condensation d'eau (i.e. formation d'acide chlorhydrique liquide), on doit utiliser du graphite pour éviter la corrosion des éléments du four. Le graphite est un matériau facilement usinable, mais les conduits aménagés dans ce matériau ne résistent pas à une pression élevée ; en pratique on limite cette pression à environ 3,5 bar (voir par
35 exemple FR 2 525 202) soit une température de la vapeur d'eau d'environ 134°C. Le

dispositif décrit dans le document FR 2 628 092 extrait la chaleur uniquement d'une section médiane du four, cette section forme un échangeur de chaleur et est réalisée en métal ; ainsi, on peut obtenir des pressions plus élevées de l'ordre de 7 bar.

- 5 Le document WO 01/25143 (Norsk Hydro ASA) décrit un réacteur de synthèse avec récupération de la chaleur sous la forme de vapeur à haute pression ; ce réacteur comprend une section de four, une section de convecteur et un absorbeur, et est réalisé en matériaux métalliques. Ce réacteur est caractérisé par un coude, la section de convecteur se trouvant latéralement décalée par rapport au four, et l'absorbeur se trouvant à côté du four.

Selon la description de la demande de brevet, il s'agit non pas d'une réalisation mais d'un projet, et par conséquent, très peu de détails constructifs sont donnés.

- La présence d'un coude permet une construction particulièrement compacte et limite notamment la hauteur totale de l'installation, ce qui allège sa masse totale. Cependant,
- 15 la présence d'un coude nécessite des brides, ce qui présente des inconvénients. Une bride nécessite un joint approprié et requiert de la maintenance. Une bride présente toujours un risque de point froid, et donc un risque de condensation, entraînant un risque de corrosion par formation locale d'acide hydrochlorique liquide. Une bride horizontale présente enfin un risque de contraintes mécaniques, notamment en
- 20 présence de cycles thermiques, pouvant conduire à la rupture.

- La présente invention vise à remédier à certains inconvénients des réacteurs et installations connus. On recherche un réacteur ou une installation permettant de fabriquer de l'acide chlorhydrique concentrée (jusqu'à une concentration de 38%) et de
- 25 générer de la vapeur d'eau saturée avec une pression d'au moins 7 Bar (obtenu à 143°C), de préférence au moins 10 Bar (à 165°C), encore plus préférentiellement au moins 14 Bar (à 195°C) et de manière encore plus préférée au moins 16 Bar (à 201°C). Ce réacteur ou cette installation doit avoir une durée de vie et des intervalles de maintenance aussi longs que possibles, et doit donc résister au mieux à la corrosion
- 30 uniforme. Afin de pouvoir fonctionner dans des conditions de sécurité optimales, il ne doit pas présenter de risque de corrosion localisée, notamment par la formation de points froids, et il doit être d'une manière générale robuste, fiable et durable. A ce titre, on souhaite minimiser notamment des tensions et contraintes mécaniques qui se renforcent par d'éventuels cycles thermiques, ainsi que le fluage qui est susceptible de
- 35 limiter la durée de vie du réacteur ou de certains de ses composants.

Objets de l'invention

Un premier objet de l'invention est un réacteur pour la synthèse de HCl gazeux à partir de chlore et d'hydrogène, comprenant une partie inférieure dite four et une partie supérieure dite convecteur,

5 ledit four comportant dans sa partie inférieure un brûleur qui est approvisionné en chlore et de l'hydrogène pour former du HCl gazeux,

ledit convecteur étant disposé coaxialement au-dessus dudit four, et ledit convecteur comportant une pluralité de tubes en contact avec un fluide caloporteur, lesdits tubes étant traversés par les gaz réactionnels du four, ledit fluide caloporteur circulant dans

10 l'espace entre lesdits tubes,

une plaque tubulaire perforée sur laquelle sont fixés les tubes du convecteur étant disposée entre le four et le convecteur,

ledit réacteur étant caractérisé en ce que toutes les parois intérieures dudit réacteur en contact avec le HCl gazeux sont en alliage métallique, et en ce que dans ledit four, au

15 moins une partie des surfaces intérieures des parois en contact avec le HCl gazeux est réalisée en alliage comprenant au moins 20% massique de nickel, et de préférence toutes les surfaces intérieures des parois en contact avec le HCl gazeux. De manière plus préférée, l'alliage comprend au moins 25% massiques de nickel, et de manière encore plus préférée au moins 30% massiques de nickel.

20

Dans un mode de réalisation particulier, lesdites surfaces réalisées en alliage comprenant au moins 20% de nickel ont été réalisées par un revêtement en cet alliage, déposé de préférence par la technique de rechargement par soudage, par placage, revêtement flottant, brasage, projection par flamme supersonique, ou par plasma d'arc soufflé. Leur épaisseur minimale est de 2 mm, et de préférence de 3 mm.

25

Dans un autre mode de réalisation, les parois en contact avec le HCl gazeux sont réalisées en alliage comprenant au moins 20% massique de nickel, de préférence au moins 25% de nickel, et encore plus préférentiellement au moins 30% de nickel.

30

Un second objet de l'invention est un four pour un tel réacteur, qui a les caractéristiques techniques énoncées ci-dessus.

Un troisième objet est une chambre à combustion pour un four pour un tel réacteur,

35

caractérisée en ce que

- elle est de forme sensiblement cylindrique et entoure le brûleur,
- elle est séparable dudit four,
- elle présente une double paroi métallique de manière à ce qu'un liquide caloporteur puisse circuler entre les deux parois.

5

Un quatrième objet de l'invention est une installation pour la synthèse de HCl gazeux, comportant un réacteur comme décrit ci-dessus, ledit réacteur comprenant un four et un convecteur comme décrits ci-dessus, et en plus :

- 10 - un absorbeur dans lequel ledit HCl gazeux est dissout dans une phase aqueuse pour former du HCl liquide,
- une colonne de queue dans laquelle sont purifiés les gaz résiduels sortant de l'absorbeur avant leur relâchement dans l'atmosphère,
- un système de fluide caloporteur en contact avec ledit four et ledit convecteur,
- 15 - un ballon de vapeur sous pression dans lequel est détendu ledit fluide caloporteur en vue de sa distribution à un ou plusieurs postes de consommation.

Pour le réacteur, le four ou l'installation selon l'invention, ledit alliage comprenant au moins 30% massiques de nickel peut être sélectionné dans le groupe formé par :

- 20 (i) les alliages à base de nickel comprenant de 14 à 17% de Cr, de 6 à 10% de Fe, au plus 1,0% de Mn, au plus 0,5% de Si, au plus 0,5% de Fe ; le reste étant nickel dont la teneur doit être d'au moins 72%, la teneur des autres éléments étant, à l'intérieur des limites indiquées, telle que le total atteint 100% ;
- 25 (ii) les alliages à base de nickel comprenant de 19 à 23% de Cr, de 7 à 11% de Mo, de 3 à 6% de Fe, au plus 0,5% de Si, au plus 0,5% de Mn, au plus 0,4% de Ti, au plus 0,4% de Al, au plus 3,7% de Ta ; le reste étant nickel dont la teneur doit être d'au moins 60% de Ni, la teneur des autres éléments étant, à l'intérieur des limites indiquées, telle que le total atteint 100% ;
- 30 (iii) les alliages à base de nickel comprenant entre 20 et 23% de Cr, entre 8 et 10% de Mo, entre 3,15 et 4,15% de Nb (pouvant contenir aussi du Ta), au plus 5% de Fe et au plus 1% de Co, et pouvant comprendre encore au plus 0,50% de chaque élément Mn, Al, Si, Ti, au plus 0,10% de C, et au plus 0,15% de chaque élément P et S ; le reste étant nickel dont la teneur doit

être d'au moins 58%, la teneur des autres éléments étant, à l'intérieur des limites indiquées, telle que le total atteint 100% ;

- 5 (iv) les alliages à base de Fe comprenant entre 30 et 35% de Ni, entre 19 et 23% de Cr, au plus 0,10% de C, entre 0,15 et 0,60% de Al et entre 0,15 et 0,60% de Ti ; le reste étant fer dont la teneur doit être d'au moins 39%, la teneur des autres éléments étant, à l'intérieur des limites indiquées, telle que le total atteint 100%.

10 Un autre objet de l'invention est une installation selon l'invention, caractérisée en ce qu'elle comprend trois unités, à savoir :

- (i) l'unité de réacteur comprenant le réacteur et l'absorbeur ;
(ii) l'unité de vapeur comprenant le ballon et possiblement la pompe de circulation, et
(iii) l'unité de purification des effluents comprenant la colonne de queue,
15 et caractérisée en ce que chacune desdites trois unités est contenue dans une structure métallique externe rigide dédiée,
de manière à faciliter le transport des trois unités (i.e. des trois structures métalliques représentant les trois unités) jusqu'au lieu d'implantation, leur mise en place ainsi que leur raccordement entre elles et aux réseaux externes.

20

Un dernier objet selon l'invention est une unité de réacteur pour une installation comme décrite ci-dessus, comprenant le réacteur comme décrit ci-dessus ainsi qu'un absorbeur.

25 **Figures**

Les figures 1 à 4 illustrent des modes de réalisation et aspects de l'invention.

La figure 1 montre de manière schématique une installation selon l'invention. Les lignes pleines symbolisent un conduit de HCl (gazeux ou liquide). Les lignes pointillées carrées symbolisent des conduits du circuit vapeur sous haute pression, qui
30 contiennent de la vapeur sous pression ou de l'eau de refroidissement. Les lignes pointillées circulaires symbolisent des conduits du circuit de refroidissement basse pression.

La figure 2 montre de manière schématique et plus détaillée le réacteur.

La figure 3 montre de manière schématique une coupe horizontale à travers la section
35 du four (figure 3a) et la section de collecteur (figure 3b) du réacteur.

La figure 4 montre de manière schématique une installation selon l'invention.

Description détaillée de l'invention

En référence à la figure 1, l'installation selon l'invention comprend un réacteur 1 vertical de forme typiquement cylindrique et fermée à ses deux extrémités (fermé sauf pour l'alimentation en gaz et l'évacuation des gaz réactionnels), ledit réacteur 1 comportant une partie inférieure 7 appelée four et une partie supérieure 8 appelée convecteur. Le four 7 comporte dans sa partie inférieure la chambre de combustion 48 (montrée uniquement sur la figure 2) qui, elle, comporte dans sa partie inférieure le brûleur 2. Ce dernier comporte une entrée de chlore et une entrée d'hydrogène ; à son extrémité supérieure se développe la flamme 3 qui brûle le chlore et l'hydrogène pour former du HCl gazeux. Ce gaz quitte le réacteur 1 au voisinage de son extrémité supérieure par une sortie 12 vers l'absorbeur 4, installé à côté du réacteur 1. Dans l'absorbeur 4, le HCl gazeux est absorbé dans de l'eau ou dans une solution aqueuse diluée de HCl. Ainsi se forme une solution aqueuse plus ou moins concentrée de HCl, appelée ici « HCl liquide » ; elle quitte l'absorbeur 4 par une sortie 15 aménagée dans sa partie inférieure, qui mène vers un réservoir à pression normale 35. Avantagusement, cette solution aqueuse est une solution saturée (appelée « acide chlorhydrique concentrée »).

Les gaz résiduels peuvent comporter encore du HCl et sont conduits à travers un conduit 16 dans une tour de lavage appelée « colonne de queue » 5, où ils subissent un lavage à l'eau qui entre dans la colonne de queue 5 par une entrée 17 aménagée dans sa partie supérieure ; la solution diluée d'acide hydrochlorique qui en résulte quitte la colonne de queue 5 par une sortie 18 aménagée dans sa partie inférieure et alimente l'absorbeur 4. Le gaz résiduel 14 qui sort de la colonne de queue 5 présente une teneur en HCl tellement faible qu'il peut être émis dans l'atmosphère dans le strict respect des normes environnementales.

Sur la figure 1, la zone grisée dans l'absorbeur 4 et la colonne de queue 5 symbolise une zone d'interaction entre la phase aqueuse et la phase gazeuse, conduisant à la dissolution du HCl gazeux dans la phase aqueuse. L'absorbeur 4 peut être un échangeur à blocs de type connu, typiquement en graphite (par exemple Graphilor®).

Le réacteur 1 est refroidi par un circuit de fluide caloporteur qui comporte une entrée 20 proche de la base du four 7, et une sortie 21 dans sa partie supérieure. Le fluide caloporteur qui quitte le circuit de vapeur par cette sortie 21 est recueilli dans un ballon 6 à travers une entrée 27. Le fluide caloporteur est typiquement de l'eau chaude, éventuellement mélangée à de la vapeur sous pression. Il est détendu dans le ballon 6 et peut être prélevé dans la partie inférieure du ballon 6 par un conduit 26 et être réinjecté dans le circuit d'eau de refroidissement, éventuellement mélangé avec du liquide frais (par exemple de l'eau fraîche) qui entre le système par une alimentation 22 à travers une vanne 24 ; ce mélange est mis en circulation par une pompe de circulation 29 à travers une vanne 23 et renvoyé par une entrée 20 dans le système de refroidissement tubulaire du four 7 du réacteur 1, comme cela est montré de manière schématique sur la figure 1. Une sortie 25 aménagée dans le ballon 6 et protégée par une valve 28 permet la sortie de la vapeur sous pression vers un poste consommateur ou un réseau de distribution.

La figure 2 montre plus spécialement le système de refroidissement du réacteur 1. L'entrée 20 et la sortie 21 sont aménagées dans des collecteurs 9,10, qui peuvent être des pièces plates de forme sensiblement cylindrique lesquelles sont insérés les tubes 30,31 verticaux qui forment le système de refroidissement tubulaire du four 7 et de la partie supérieure 8 du réacteur 1. Un collecteur intermédiaire 11, typiquement de forme sensiblement cylindrique, accueille les tubes 30,31 du four 7 et de la partie supérieure 8 du four ; un pont 19 relie ces deux circuits de liquide caloporteur entre eux. Les collecteurs inférieur 9 et intermédiaire 11 ont avantageusement la forme d'un tube formant une couronne, dans laquelle sont aménagées les brides pour entrer et sortir le fluide caloporteur.

Le système de refroidissement du four 7 comporte une pluralité de tubes 30 verticaux qui entourent le four 7 ou, de préférence, forment sa paroi externe. A l'intérieur de ces tubes 30 circule le fluide caloporteur ; le transfert thermique se fait principalement par rayonnement thermique.

Le système de refroidissement de la partie supérieure 8 (appelée « convecteur ») du réacteur 1 comporte une pluralité de tubes 31 qui se trouvent à l'intérieur du volume délimité par la paroi de ladite partie supérieure (convecteur) 8 du réacteur 1 (figure 3a) ; ce type de convecteur est connu sous le nom « shell and tube ». Dans ces tubes

31 circulent les gaz réactionnels, alors que le fluide caloporteur circule à l'extérieur, confiné par la paroi externe **33** du convecteur **8** ; le transfert thermique se fait principalement par convection. Lesdits tubes **31** sont fixés, de préférence par un joint de soudure annulaire, sur une plaque métallique perforée (appelée « plaque tubulaire ») du collecteur intermédiaire **11** et s'étendent jusqu'au collecteur supérieur **10**, où ils sont fixés, également de préférence par soudage, sur une deuxième plaque tubulaire. La plaque tubulaire du collecteur intermédiaire **11** forme un support pour les tubes **31** du convecteur **8** et canalise le flux de gaz réactionnels dans lesdits tubes **31**. Ainsi les tubes **31** du convecteur **8** forment un faisceau qui s'étend dans tout le volume de la partie supérieure **8**, tout en laissant entre deux tubes **31** voisins un espace inter-tubulaire **34** suffisant pour que le fluide caloporteur puisse circuler (figure 3b). (Contrairement à ce que suggère la figure 2, les tubes **31** ne sont pas visibles de l'extérieur.) Cet espace inter-tubulaire **34** peut comporter des chicanes, par exemple des tôles ou baguettes horizontales, pour modifier le flux du liquide caloporteur dans le but d'améliorer l'échange thermique.

Dans le procédé selon l'invention, la température des gaz réactionnels à l'intérieure du réacteur **1** peut atteindre environ 2000°C à 2600°C dans la partie basse du four **7**, environ 180° à 280°C (et typiquement environ 250°C) au sommet **47** de la partie supérieure du convecteur **8**, et environ 800°C à 1000°C (et typiquement environ 900°C) au niveau du collecteur intermédiaire **11**. La pression dans le réacteur **1** (i.e. la pression des gaz réactionnels) est de l'ordre de 0,5 bar. La température diminue donc du bas vers le haut du réacteur **1**.

Le fluide de refroidissement (fluide caloporteur) passe d'abord par les tubes **30** qui entourent le four **7**, puis à travers le pont **19** et entre les tubes **31** qui occupent une partie du volume de la partie supérieure **8** du réacteur. Lesdits tubes **30**, **31** sont de préférence des tubes métalliques sans soudure longitudinale.

Le réacteur **1** selon l'invention présentant une forme générale cylindrique, le four **7** et le convecteur **8** se trouvent sur un même axe. Les gaz réactionnels montent donc de la flamme **3** jusqu'à la sortie **12** en se refroidissant, et évoluent dans une enceinte fermée par un ensemble de parois métalliques lisses sans zones susceptibles de former un point froid ou piéger de l'humidité.

La température de la paroi intérieure diminue d'en bas vers le haut. Il est avantageux qu'elle ne soit pas trop élevée, afin de limiter la corrosion généralisée et afin de récupérer un maximum de chaleur. Mais elle ne doit pas être trop faible afin d'éviter la condensation d'acide liquide. Dans un mode de réalisation avantageux, la température de la paroi intérieure est toujours au moins égale à 180°C et comprise entre 180°C et 300°C.

Le point le plus chaud des parois intérieures du réacteur **1** se situe au niveau ou juste au-dessus de la chambre de combustion **48** ; avantageusement la température y est comprise entre 230°C et 280°C, préférentiellement de l'ordre de 250°C.

Le point le plus froid du réacteur est au sommet **47**, et à cet endroit, la température intérieure de paroi du réacteur **1** ne descend pas au-dessous de 180°C et se situe avantageusement comprise entre 180°C et 250°C ; on préfère une valeur minimale d'environ 210°C. Dans certains cas, il peut même être utile de chauffer le sommet **47** afin d'éviter la condensation.

Grâce à sa construction verticale, le réacteur **1** selon l'invention, dont la hauteur totale est typiquement de l'ordre de 12 à 15 mètres, peut être assemblé en atelier et livré en une seule unité dans une structure métallique rigide ; cela simplifie son installation et sa mise en place sur le chantier. Cette unité de réacteur **41** comprend avantageusement l'absorbeur **4**, qui sera alors posé verticalement à côté du réacteur **1** comme indiqué de manière schématique sur la figure 4.

L'utilisation d'un système de refroidissement dans la partie supérieure **8** du réacteur **1** qui contribue à chauffer la vapeur sous pression permet un rendement thermique bien meilleur que les systèmes connus.

Selon un autre aspect de l'invention, les parois du four **7** sont en contact avec des tubes **30** dans lesquels circule un fluide caloporteur, ou sont formées par ces tubes **30**. Avantageusement, la paroi intérieure du four **7** comporte des tubes **30** verticaux, ou est constituée de tubes **30** verticaux reliés entre eux directement les uns aux autres ou par l'intermédiaire par des barres soudées **32** auxdits tubes **30** sur toute leur longueur. La figure 3a montre un mode de réalisation avantageux. Tout autre moyen d'échange thermique peut être utilisé dans le cadre de la présente invention.

La partie basse du four 7 qui entoure le brûleur 2, appelée chambre de combustion 48, est également refroidie par un fluide caloporteur ; avantageusement il s'agit d'un circuit différent de celui qui vient d'être décrit. Cette chaleur peut être récupérée également sous la forme de vapeur, sous la forme d'eau chaude, ou toute autre forme appropriée.

- 5 Dans un mode de réalisation particulier, la chambre de combustion 48 (visible de manière schématique sur la figure 2) est une pièce cylindrique séparable du four 7, relié à ce dernier par une bride circulaire (non illustrée sur les figures). Cela permet de l'échanger en cas d'usure. Avantageusement, elle est en acier au carbone ou en acier inoxydable. Encore plus avantageusement, sa paroi intérieure qui est en contact avec
- 10 les gaz réactionnels est soit revêtue à l'intérieur soit réalisée entièrement en alliages comportant au moins 20% massiques de nickel, comme ceux décrits ci-dessous. Sur la représentation de la figure 2, cette chambre de combustion 48 séparable se situe au-dessous du collecteur inférieur 9. Elle entoure le brûleur 2. Son diamètre externe peut être identique, supérieur ou inférieur (et de préférence inférieur) à celui du collecteur
- 15 inférieur 9 et/ou à la partie inférieure du four 7. On préfère un alliage comportant au moins 25% massiques de nickel, et encore plus préférentiellement au moins 30% massiques de nickel. Dans un mode de réalisation préféré, la chambre de combustion 48 est à double paroi métallique. Dans une variante de ce mode de réalisation, la paroi intérieure (en contact avec les gaz réactionnels) est réalisée en alliages à au moins
- 20 20% (de préférence au moins 25% et encore plus préférentiellement au moins 30%) de nickel comme décrits pour les autres parois intérieures du réacteur 1.

Dans la chambre de combustion 48 à double paroi, un liquide caloporteur circule entre les deux parois. Ce liquide caloporteur peut être conduit à travers de circuits et dispositifs permettant de récupérer la chaleur qu'il contient.

25

- Le brûleur 2 est conçu de manière à produire une flamme plate (étalée). Ce but est atteint par un brûleur 2 présentant une tête de brûleur (non montrés sur les figures) présentant une forme sensiblement cylindrique, avec une section de sortie de gaz tronconique ; dans cette section de sortie sont aménagés une pluralité d'ouvertures, de
- 30 préférence circulaires, à travers lesquelles s'écoule le mélange gazeux de chlore et d'hydrogène.

- Selon un autre aspect de l'invention, le réacteur 1 est en métal. Plus précisément, au moins toutes les surfaces en contact avec les gaz réactionnels sont en métal. On peut
- 35 utiliser de l'acier au carbone présentant une résistance suffisante à la corrosion par le

HCl gazeux. Dans ce cas, on préfère qu'au moins une partie de la surface intérieure du four 7 (et plus spécialement sa partie inférieure, au moins sur une hauteur d'environ 1,5 à 2,5 mètres à compter du bord supérieur de la chambre de combustion 48) soit revêtue d'un alliage comprenant au moins 20% de nickel (tous les pourcentages de compositions métallurgiques sont données ici en pourcents massiques), de préférence au moins 25% de nickel, et encore plus préférentiellement au moins 30% de nickel.

Dans un mode de réalisation avantageux, l'alliage comprend en plus des au moins 20%, 25 % ou 30% de nickel : au moins 14 % de chrome et au moins 4,5 % de fer. A ce titre, ledit alliage peut avantageusement être sélectionné dans le groupe formé par :

- (i) les alliages à base de nickel comprenant au moins 72% de Ni, de 14 à 17% de Cr, de 6 à 10% de Fe, au plus 1,0% de Mn, au plus 0,5% de Si, au plus 0,5% de Fe ;
- (ii) les alliages à base de nickel comprenant au moins 60% de Ni, de 19 à 23% de Cr, de 7 à 11% de Mo, de 3 à 6% de Fe, au plus 0,5% de Si, au plus 0,5% de Mn, au plus 0,4% de Ti, au plus 0,4% de Al, au plus 3,7% de Ta ;
- (iii) les alliages à base de Fe comprenant au moins 39% de Fe et entre 30 et 35% de Ni, entre 19 et 23% de Cr, au plus 0,10% de Cn entre 0,15 et 0,60% de Al et entre 0,15 et 0,60% de Ti.

De manière encore plus préférentielle, et abstraction faite du surcoût initial que représente cette solution, les parois intérieures dudit four 7 sont réalisées en un alliage comprenant au moins 14 % de chrome, au moins 4,5 % de fer et au moins 20 % de nickel (de préférence au moins 25% de nickel, et de manière encore plus préférée au moins 30% de nickel), et qui peut être sélectionné dans le groupe défini ci-dessus pour les revêtements.

Les alliages Inconel™ 600, Inconel™ 625, Haynes™ 625, Incoloy™ 800H et 800 HT (l'alliage Incoloy™ 800 étant possible mais moins préféré) peuvent convenir.

Les alliages comprenant au moins 14 % de chrome, au moins 4,5 % de fer et au moins 20 % (de préférence au moins 25%, et encore plus préférentiellement au moins 30%) de nickel, et plus particulièrement ceux mentionnés ci-dessus et décrites par référence à leur composition ou une désignation commerciale, peuvent également être utilisés pour le convecteur 8, et plus particulièrement pour les composants en contact avec le HCl gazeux (notamment les tubes 31 et la plaque tubulaire 38).

Un tel revêtement peut être appliqué par la technique du rechargement par soudage (« overlay welding » en anglais), par placage, par un revêtement flottant (« loose lining » en anglais), par projection à froid (« Cold Spray » en anglais), par brasage, par projection par flamme supersonique (en anglais « High Velocity Oxygen Fuel Spraying », HVOF), par plasma d'arc soufflé (en anglais « Plasma Transferred Arc Welding », PTA) ou par toute autre technique appropriée. Dans le cas où l'on utilise la technique de rechargement par soudage, celle dite PTA ou celle dite HVOF, on préfère effectuer le dépôt en deux temps ou deux passes, car au début du dépôt se formera une couche de composition intermédiaire entre le métal support et revêtement, qui ne présente pas la résistance à la corrosion visée.

De manière avantageuse, toutes les surfaces intérieures du four 7 sont revêtues d'un tel alliage. Dans un mode de réalisation, ce revêtement s'étend sur une hauteur d'au moins 1,5 mètres dans la partie inférieure du four 7. On préfère cependant que toute la surface interne du four 7 (et de préférence également la surface interne de la chambre de combustion 48) soit recouverte ainsi. L'épaisseur minimale du revêtement est de préférence 2 mm et de préférence 3 mm. Selon les constatations des inventeurs, un tel revêtement confère une résistance suffisante contre la corrosion. Il n'est pas conseillé de faire fonctionner le réacteur avec une épaisseur résiduelle de revêtement inférieure à 1 mm car le métal sous-jacent risque d'être attaqué au moins localement par les gaz réactionnels. Afin de rallonger la durée de vie du revêtement, on préfère une épaisseur initiale d'au moins 2 mm, et préférentiellement d'au moins 3 mm sachant que dû à la corrosion uniforme, cette épaisseur diminue continuellement au cours de la durée de fonctionnement du réacteur. En cas d'usure, les parois du réacteur peuvent recevoir un nouveau revêtement par l'une des techniques décrites.

Selon l'invention, on peut opérer le système de refroidissement du réacteur 1 (i.e la pression dans les tubes 30,31 du système de refroidissement) à une pression supérieure à 16 bar (correspondant à une température d'eau de l'ordre de 201°C). De manière préférée, elle est supérieure à 20 bar et se situe de préférence entre 20 et 23 bar (dans ce cas, la pression de détente dans le ballon 6 est avantageusement de l'ordre de 15 à 16 bar. Avec un réacteur 1 réalisé intégralement en alliages selon l'un des trois groupes indiqués ci-dessus, on peut même atteindre une pression comprise entre 30 et 35 bars (et on peut détendre dans le ballon 6 à une pression de l'ordre de

17 bars), sachant que le refroidissement du réacteur 1 est moins efficace lorsque la pression (et donc la température du fluide caloporteur) augmente.

Selon un autre aspect de l'invention, la partie supérieure 47 (le sommet) du réacteur 1 a avantageusement une forme conique qui s'affine vers le haut ; la sortie 12 est aménagée à l'horizontale et forme un coude pour conduire les gaz réactionnels vers l'entrée de l'absorbeur 4, qu'ils parcourent d'en haut vers le bas. Le sommet 47 et le tube formant la sortie 12 peuvent être en acier et présentent une double paroi. Un liquide caloporteur peut circuler entre ces deux parois. Comme indiqué ci-dessus, dans certains cas il peut être utile de chauffer le sommet 47 afin d'éviter la condensation. A cette fin, dans un mode de réalisation particulier, le circuit de ce liquide caloporteur est relié à celui qui circule entre les parois de la chambre de combustion 48 : ainsi le fluide de refroidissement de la chambre de combustion 23 devient fluide de chauffage pour le sommet 47.

Selon un autre aspect de l'invention illustré sur la figure 4, l'installation 40 selon l'invention comprend trois unités : L'unité de réacteur 41 comprend le réacteur 1 lui-même, tel que décrit ci-dessus, ainsi que l'absorbeur 4. L'unité de vapeur 42 comprend le ballon 6 et la pompe de circulation 29. L'unité de purification des effluents 43 comprend la colonne de queue 5.

Chaque unité est contenue dans une structure métallique externe rigide. Ladite structure métallique externe rigide peut être un cadre externe 45 suffisamment rigide, éventuellement pourvu de raidisseurs 46, qui maintient les composants (par exemple le réacteur 1 et l'absorbeur 4) en place, et qui peut être manutentionnée de manière unitaire par un moyen de levage, par exemple par une grue, et transportée par tout moyen de transport terrestre, maritime, fluvial ou aérien approprié de manière unitaire. Cette construction modulaire facilite le transport des trois unités jusqu'au lieu d'implantation ainsi que leur raccordement entre elles et aux réseaux externes (non montré sur la figure 6, à l'exception de certaines conduits pour le HCl gazeux et liquide et pour le fluide caloporteur).

A titre d'exemple, on a réalisé un four 7 selon l'invention d'une hauteur d'environ 9 mètres, les tubes 30 en acier avaient une longueur d'environ 6,5 m et un diamètre d'environ 60 mm. Le diamètre du four 7 est typiquement compris entre 0,9 m et 1,6 m. Le convecteur 8 avait une hauteur d'environ 4 m, son diamètre étant pratiquement

- identique à celui du four 7. La hauteur totale du réacteur 1 était de l'ordre de 15,5 m, la partie supérieure 47 du réacteur qui coiffe le convecteur 8 ayant une hauteur d'environ 2,5 m. Les surfaces intérieures du four 7 en contact avec le HCl gazeux étaient revêtues sur une hauteur de 2 m par l'alliage Inconel TM 625, par la technique du
- 5 rechargement par soudure ; l'épaisseur du revêtement était comprise entre 2 et 3 mm selon l'endroit, la hauteur de ce revêtement s'élevait à environ 2 mètres à compter du bord supérieur de la chambre de combustion 48 qui était fixée par une bride au bord inférieur du four 7.

10

Liste des repères :

1	Réacteur	22	Entrée eau claire
2	Brûleur	23,24	Vannes
3	Flamme	25,26	Sortie vapeur sous pression
4	Absorbeur	27	Entrée vapeur sous pression
5	Colonne de queue	28	Vanne
6	Ballon	29	Pompe de circulation
7	Four	30,31	Tubes du système de refroidissement
8	Convecteur	32	Barre soudée
9,10	Collecteur	33	Paroi externe du convecteur
11	Collecteur intermédiaire	34	Espace inter-tubulaire
12	Sortie acide hydrochlorique gazeux	35	Réservoir HCl liquide
13	Conduit acide hydrochlorique dilué	39	Ouverture
14	Gaz résiduel	40	Installation
15	Sortie acide hydrochlorique concentré	41	Unité de réacteur
16	Conduit acide hydrochlorique gazeux	42	Unité de vapeur
17	Entrée d'eau claire	43	Unité de purification des effluents
18	Sortie acide HCl dilué	45	Cadre externe
19	Pont	46	Raidisseur
20	Entrée eau de refroidissement	47	Sommet du réacteur
21	Sortie vapeur sous pression	48	Chambre de combustion

Revendications

1. Réacteur (1) pour la synthèse de HCl gazeux à partir de chlore et d'hydrogène, comprenant une partie inférieure dite four (7) et une partie supérieure dite convecteur (8),
5 ledit four (7) comportant dans sa partie inférieure un brûleur (2) qui est approvisionné en chlore et de l'hydrogène pour former du HCl gazeux, ledit convecteur (8) étant disposé coaxialement au-dessus dudit four (7), et ledit convecteur (8) comportant une pluralité de tubes (31) en contact avec un fluide caloporteur, lesdits tubes (31) étant traversés par les gaz réactionnels du four (7), ledit fluide caloporteur circulant dans l'espace entre lesdits tubes (31),
10 une plaque tubulaire (38) perforée sur laquelle sont fixés les tubes (31) du convecteur (8) étant disposée entre le four (7) et le convecteur (8),
15 ledit réacteur (1) étant caractérisé en ce que
- toutes les parois intérieures dudit réacteur (1) en contact avec le HCl gazeux sont en alliage métallique, et en ce que
 - dans ledit four (7), au moins une partie des surfaces intérieures des parois en contact avec le HCl gazeux est réalisée en alliage comprenant au moins
20 20% massiques de nickel, de préférence au moins 25% massiques de nickel, et encore plus préférentiellement au moins 30% massiques de nickel.
2. Réacteur (1) selon la revendication 1, caractérisé en ce que toutes les surfaces
25 intérieures des parois du four (7) en contact avec le HCl gazeux sont réalisées en alliage comprenant au moins 20% massiques de nickel, de préférence au moins 25% massiques de nickel, et encore plus préférentiellement au moins 30% massiques de nickel.
3. Réacteur (1) selon la revendication 1 ou 2, caractérisés en ce que lesdites
30 surfaces réalisées en alliage comprenant au moins 20% de nickel, de préférence au moins 25% de nickel et encore plus préférentiellement au moins 30% de nickel ont été réalisées par un revêtement en cet alliage, déposé de préférence par une technique sélectionnée dans le groupe constitué par les

techniques de rechargement par soudage, placage, revêtement flottant, brasage, projection par flamme supersonique, plasma d'arc soufflé.

- 5 4. Réacteur selon la revendication 3, caractérisé en ce que ledit revêtement a une épaisseur minimale de 1 mm, et de préférence de 2 mm, et encore plus préférentiellement comprise entre 2 et 3 mm.
- 10 5. Réacteur (1) selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que ledit four (7) présente une partie basse dite chambre de combustion (48) de forme sensiblement cylindrique, qui entoure le brûleur (2), qui est séparable dudit four(1), et caractérisé en ce que ladite chambre de combustion (48) est à double paroi métallique, un liquide caloporteur circulant entre les deux parois.
- 15 6. Réacteur (1) selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce qu'il présente une partie supérieure (47) de forme conique qui s'affine vers le haut, une sortie étant aménagée sous la forme d'un coude, ladite partie supérieure (47) étant à double paroi métallique, un liquide caloporteur circulant entre les deux parois.
- 20 7. Réacteur (1) selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que les parois en contact avec le HCl gazeux sont réalisées en alliage comprenant au moins 20% de nickel, de préférence au moins 25% de nickel, et encore plus préférentiellement au moins 30% massique de nickel.
- 25 8. Réacteur (1) selon la revendication 7, caractérisé en ce que ledit alliage comprenant au moins 30% massiques de nickel est sélectionné dans le groupe formé par :
 - 30 a. les alliages à base de nickel comprenant de 14 à 17% de Cr, de 6 à 10% de Fe, au plus 1,0% de Mn, au plus 0,5% de Si, au plus 0,5% de Fe ; le reste étant nickel dont la teneur doit être d'au moins 72%, la teneur des autres éléments étant, à l'intérieur des limites indiquées, telle que le total atteint 100% ;
 - 35 b. les alliages à base de nickel comprenant de 19 à 23% de Cr, de 7 à 11% de Mo, de 3 à 6% de Fe, au plus 0,5% de Si, au plus 0,5% de Mn, au plus 0,4% de Ti, au plus 0,4% de Al, au plus 3,7% de Ta ; le reste

étant nickel dont la teneur doit être d'au moins 60% de Ni, la teneur des autres éléments étant, à l'intérieur des limites indiquées, telle que le total atteint 100% ;

- 5 c. les alliages à base de nickel comprenant entre 20 et 23% de Cr, entre 8 et 10% de Mo, entre 3,15 et 4,15% de Nb (le Nb pouvant contenir aussi du Ta), au plus 5% de Fe et au plus 1% de Co, et pouvant comprendre encore au plus 0,50% de chaque élément Mn, Al, Si, Ti, au plus 0,10% de C, et au plus 0,15% de chaque élément P et S ; le reste étant nickel
- 10 étant, à l'intérieur des limites indiquées, telle que le total atteint 100% ;
- d. les alliages à base de Fe comprenant entre 30 et 35% de Ni, entre 19 et 23% de Cr, au plus 0,10% de C, entre 0,15 et 0,60% de Al et entre 0,15 et 0,60% de Ti ; le reste étant fer dont la teneur doit être d'au moins 39%, la teneur des autres éléments étant, à l'intérieur des limites
- 15 indiquées, telle que le total atteint 100%.

9. Réacteur (1) selon l'une quelconque des revendications 6 à 8, caractérisé en ce que le circuit du fluide caloporteur circulant entre les parois de ladite chambre de combustion (48) est relié au circuit du fluide caloporteur circulant entre les
- 20 parois de ladite partie supérieure (47).

10. Four (7) pour un réacteur (1) selon l'une quelconque des revendications 1 à 9.

11. Chambre à combustion (48)

- 25 pour un four (7) selon la revendication 10 dépendante des revendication 5 à 9,
- caractérisée en ce que
- elle est de forme sensiblement cylindrique et entoure le brûleur (2),
 - elle est séparable dudit four(1),
- 30 - elle présente une double paroi métallique de manière à ce qu'un liquide caloporteur puisse circuler entre les deux parois.

12. Installation (40) pour la synthèse de HCl gazeux, comportant

- (i) un réacteur (1) selon l'une quelconque des revendications 1 à 9,
- 35 comprenant un four (7) selon la revendication 10 et un convecteur (8),

- (ii) un absorbeur (4) dans lequel ledit HCl gazeux est dissout dans une phase aqueuse pour former du HCl liquide,
- (iii) une colonne de queue (5) dans laquelle sont purifiés les gaz résiduels sortant de l'absorbeur (4) avant leur relâchement dans l'atmosphère,
- 5 (iv) un système de fluide caloporteur en contact avec ledit four (7) et ledit convecteur (8),
- (v) un ballon (6) de vapeur sous pression dans lequel est détendu ledit fluide caloporteur en vue de sa distribution à un ou plusieurs postes de consommation.

10

13. Installation (40) selon la revendication 12, caractérisée en ce qu'elle comprend trois unités, à savoir :

- l'unité de réacteur (41) comprenant le réacteur (1) et l'absorbeur (4) ;
- l'unité de vapeur (42) comprenant le ballon (6) et possiblement la
- 15 pompe de circulation (29), et
- l'unité de purification des effluents (43) comprenant la colonne de queue (5),

et caractérisée en ce que chacune desdites trois unités est contenue dans une structure métallique externe rigide (45) dédiée,

20 de manière à faciliter le transport des trois unités jusqu'au lieu d'implantation, leur mise en place ainsi que leur raccordement entre elles et aux réseaux externes.

14. Unité de réacteur (41) pour une installation (40) selon la revendication 12 ou

25 13, comprenant (i) le réacteur (1) selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, et (ii) l'absorbeur (4).

1/2

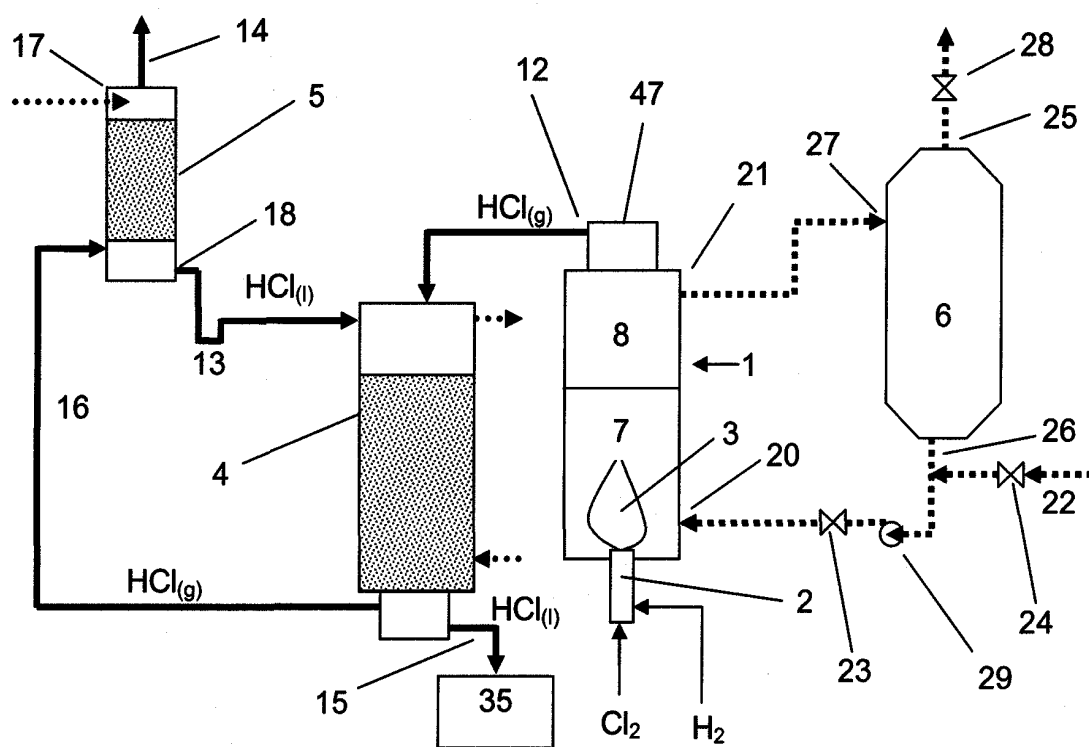


Figure 1

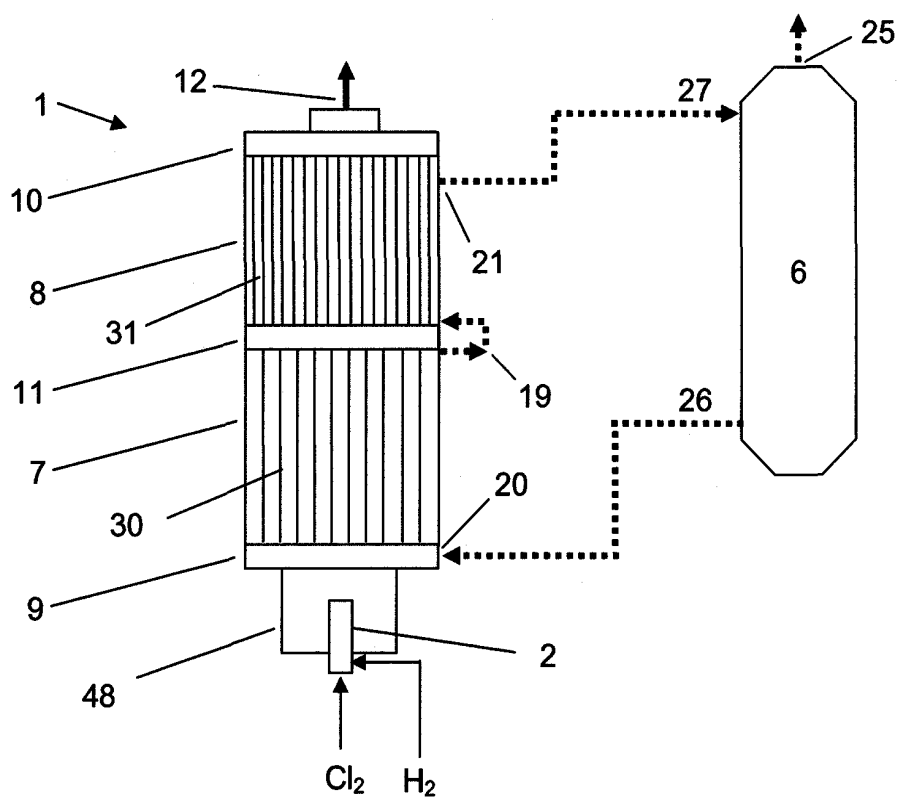


Figure 2

2/2

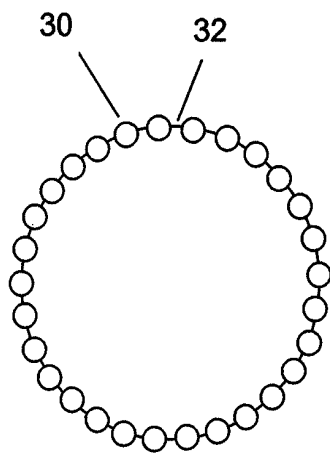


Figure 3a

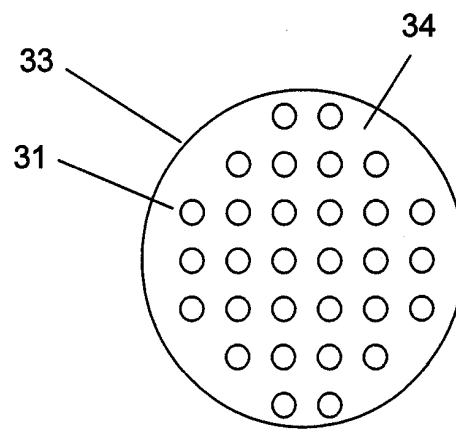


Figure 3b

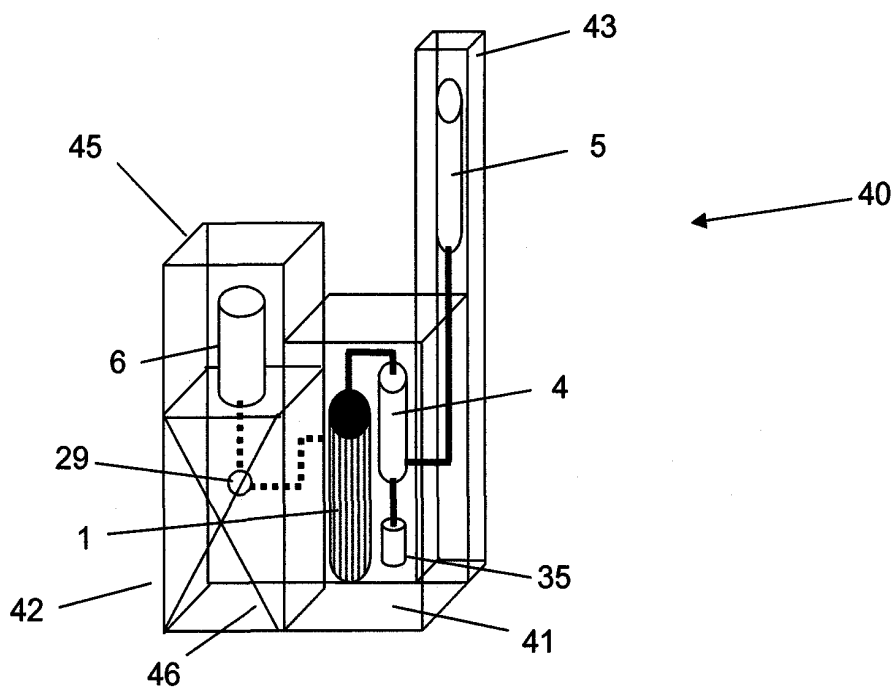


Figure 4



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 749881
FR 1100989

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X,D	WO 01/25143 A1 (NORSK HYDRO AS [NO]; EKLUND HANS RAGNAR [NO]; ENGSETH PER BJOERN [NO];) 12 avril 2001 (2001-04-12)	1-11,13	C01B7/01 B01J19/02
Y	* page 2, ligne 28 - ligne 31 * * page 5, ligne 1 - ligne 12 * * revendications * * figures *	12,14	
Y,D	FR 2 525 202 A1 (LORRAINE CARBONE [FR]) 21 octobre 1983 (1983-10-21)	12,14	
A	* le document en entier *	1-11,13	
A	JP 4 006247 A (NIPPON STEEL CORP) 10 janvier 1992 (1992-01-10) * abrégé *	1-14	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
			C01B B01J
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
19 octobre 2011		Harf-Bapin, E	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1100989 FA 749881**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **19-10-2011**

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 0125143	A1	12-04-2001	AU 7692800 A	10-05-2001
			NO 994856 A	09-04-2001

FR 2525202	A1	21-10-1983	DE 3313761 A1	10-11-1983
			ES 8400718 A1	01-02-1984
			IT 1159841 B	04-03-1987
			JP 59021503 A	03-02-1984
			JP 63170432 U	07-11-1988

JP 4006247	A	10-01-1992	AUCUN	
