



(12) FASCICULE DE BREVET

- (11) N° de publication : **MA 32260 B1** (51) Cl. internationale : **C01B 25/234**
(43) Date de publication : **02.05.2011**

-
- (21) N° Dépôt : **31827**
(22) Date de Dépôt : **28.04.2009**
(71) Demandeur(s) : **CERPHOS, 73-87 Bd Moulay Ismaïl, Roches Noires 20300 CASABLANCA (MA)**
(72) Inventeur(s) : **KOSSIR ABDELAALI ; MAZOUZ HAMID ; SABAH ALI**
(74) Mandataire : **ALI SABAH**

-
- (54) Titre : **NOUVEAU PROCÉDE DE CONCENTRATION D'ACIDE PHOSPHORIQUE PAR LA TECHNIQUE DE DISTILLATION AZEOTROPIQUE**
(57) Abrégé : L'invention concerne un procédé perfectionné de concentration d'acide phosphorique par la technique de distillation, particulièrement par la technique de distillation azéotropique sur colonne à plateaux. Ce procédé consiste en une alimentation simultanée d'acide phosphorique et d'un solvant organique, non miscible à l'eau, à une proportion définie. L'alimentation s'effectue en tête de la colonne ce qui permet un contact optimal entre les deux composés, le long de la colonne. L'acide phosphorique concentré, est récupéré en bas de la colonne et la vapeur générée contenant le solvant et l'eau est condensée puis récupérée dans une cuve de séparation. La concentration d'acide phosphorique obtenue par le procédé objet de la présente invention peut être supérieure à 54% P₂O₅ plus particulièrement supérieur à 58% P₂O₅. Le solvant dans la cuve est séparé de l'eau par décantation puis recyclé vers la colonne de distillation pour une nouvelle utilisation. Le procédé de concentration d'acide phosphorique, objet de la présente invention, permet d'obtenir une concentration élevée d'acide phosphorique, à faible température d'opération, ce qui permet un gain important en énergie, et à long cycle de marche avant lavage ce qui permet de baisser le coût de production.



02 MAI 2011

Demande de Brevet d'invention

Nouveau procédé de concentration d'acide phosphorique par la technique de distillation azéotropique

Inventeurs : Hamid MAZOUZ, Abdelaâli KOSSIR, Ali SABAH

CENTRE D'ETUDES ET DE RECHERCHES DES PHOSPHATES MINERAUX

Résumé :

L'invention concerne un procédé perfectionné de concentration d'acide phosphorique par la technique de distillation, particulièrement par la technique de distillation azéotropique sur colonne à plateaux. Ce procédé consiste en une alimentation simultanée d'acide phosphorique et d'un solvant organique, non miscible à l'eau, à une proportion définie. L'alimentation s'effectue en tête de la colonne ce qui permet un contact optimal entre les deux composés, le long de la colonne. L'acide phosphorique concentré, est récupéré en bas de la colonne et la vapeur générée contenant le solvant et l'eau est condensée puis récupérée dans une cuve de séparation. La concentration d'acide phosphorique obtenue par le procédé objet de la présente invention peut être supérieure à 54% P_2O_5 plus particulièrement supérieur à 58% P_2O_5 . Le solvant dans la cuve est séparé de l'eau par décantation puis recyclé vers la colonne de distillation pour une nouvelle utilisation. Le procédé de concentration d'acide phosphorique, objet de la présente invention, permet d'obtenir une concentration élevée d'acide phosphorique, à faible température d'opération, ce qui permet un gain important en énergie, et à long cycle de marche avant lavage ce qui permet de baisser le coût de production.



Introduction

La présente invention se rapporte à un procédé de concentration d'acide phosphorique de voie humide par distillation azéotropique utilisant une colonne à plateaux. Dans ce procédé, on concentre l'acide phosphorique en le mettant en contact avec un solvant, non miscible à l'eau, dans une colonne à plateaux aux conditions azéotropiques. L'acide phosphorique concentré est obtenu en bas de la colonne et l'eau entraînée par le solvant est récupérée au distillat.

But de l'invention

Le but de la présente invention est de proposer un procédé de concentration d'acide phosphorique par distillation azéotropique en utilisant une colonne sous pression réduite. Plus particulièrement, le but de l'invention est d'obtenir une concentration d'acide phosphorique élevée ($\geq 58\% P_2O_5$) par l'utilisation de la distillation azéotropique sur colonne à en réduisant les coûts de production.

Il s'est avéré que l'utilisation d'une colonne à plateaux est plus avantageuse que l'utilisation d'une colonne à garnissage.

Un Autre objectif de l'invention est de proposer une amélioration du procédé de concentration d'acide phosphorique permettant de réduire les phénomènes d'encrassement, d'augmenter la durée du cycle de marche avant lavage et de réduire la consommation énergétique.

Etat de l'art

Dans l'industrie de phosphate, l'acide phosphorique de voie humide à titre 27- 30% en P_2O_5 , est obtenu à partir de l'attaque de la roche phosphatée à l'acide sulfurique. La solution d'acide phosphorique obtenue est ensuite concentrée par évaporation de l'eau, habituellement jusqu'à plus de 40% en P_2O_5 .



On connaît divers procédés de concentration d'acide phosphorique de voie humide, qui permettent d'obtenir des solutions d'acide phosphorique à un titre élevé en P_2O_5 .

Le brevet d'invention EP0250382 décrit un procédé de concentration d'acide phosphorique utilisant un évaporateur tubulaire à circulation forcée. L'acide phosphorique circule dans une boucle fermée via l'échangeur vers l'évaporateur, à une vitesse permettant une faible différence de température de part et d'autre des parois de l'échangeur. L'opération est menée à une température de 80 à 90°C et à une pression de 60 mm Hg. L'acide phosphorique concentré titre 52%- 56% en P_2O_5 . Cependant, ce procédé se trouve limité par l'encrassement et la formation de dépôts le long des échangeurs donnant lieu à des arrêts fréquents.

Un autre procédé de concentration d'acide phosphorique décrit dans le brevet américain US3457036, permet d'atteindre des concentrations de l'ordre de 67-76 % P_2O_5 . Ce procédé est réalisé selon deux étapes : dans la première étape, l'acide phosphorique est chauffé, sous pression atmosphérique, à une température entre 120 et 180°C. L'acide phosphorique récupéré de la première étape, est ensuite alimenté dans un évaporateur sous vide, sans chauffage, pour compléter l'évaporation. L'acide phosphorique final obtenu à la sortie du procédé est à une concentration de 67 à 76% P_2O_5 . Mais, ce procédé présente des inconvénients à savoir la consommation excessive d'énergie et la complexité de mise en œuvre.

Le procédé développé par la division Swenson du « Whiting Corporation », mentionné dans le livre « phosphates and phosphoric acids » de P. Becker « Marcel Dekker, Inc-1989 », utilise des échangeurs tubulaires avec recirculation des boues. Le procédé comprend deux évaporateurs tubulaires à circulation forcée montés en série. Les boues sont alimentées avec l'acide phosphorique à un taux de l'ordre de 10% massique, ceci permettra aux cristaux formés le long de l'échangeur de se déposer sur les particules des boues au lieu



de se déposer sur les parois de l'échangeur. Ce procédé, en plus de la réduction de capacité due à la quantité importante de boues véhiculées peut provoquer de problèmes de décantation et de séparation des boues de l'acide concentré.

Le brevet US4330364 décrit un procédé de concentration d'acide phosphorique à plusieurs cycles sous pression réduite.

Le brevet international WO/1998/034707 propose une amélioration du procédé industriel de concentration d'acide phosphorique permettant de réduire la formation de dépôts et le taux de fluor, de diminuer la consommation d'énergie et d'augmenter la productivité de l'évaporateur. L'amélioration apportée est basée sur l'ajout, lors de l'évaporation, dans l'acide phosphorique d'un mélange de surfactants avec une surface active spécifique anionique.

Description de l'invention

La présente invention concerne un nouveau procédé de concentration d'acide phosphorique par distillation azéotropique. Ce procédé permet d'obtenir un acide phosphorique qui peut être très concentré ($\geq 58\% \text{ P}_2\text{O}_5$). Ce procédé présente l'avantage d'opérer à basse température ce qui permet la réduction de la consommation énergétique et l'amélioration de la durée du cycle de marche de concentration avant lavage.

Le procédé selon l'invention utilise de préférence une colonne à plateaux type à cloches permettant un contact optimal entre l'acide phosphorique et le solvant. Le solvant entraîne l'eau contenue dans l'acide phosphorique vers le distillat. L'acide phosphorique passe d'un plateau à un autre, perd une partie d'eau et devient plus concentré. L'entraînement d'eau par le solvant est réalisé à la température et à la composition azéotropique adéquate. La température d'entraînement d'eau est largement inférieure à



celle d'évaporation d'acide phosphorique dans les mêmes conditions de pression.

L'opération de concentration d'acide phosphorique, selon l'invention, est réalisée dans la marge de température entre 20°C et 50°C, de préférence entre 25°C et 45°C. Dans cette marge de température le dépôt formé le long de la colonne ne cimente pas, permettant ainsi une mise en solution facile et une longue durée de marche de l'unité de concentration. Le lavage est effectué par simple circulation d'eau chaude.

En outre, l'acide phosphorique, dans la marge de température susmentionnée, est moins agressif, ce qui permet l'utilisation d'aciers peu nobles, par rapport aux installations classiques. Un autre avantage réside dans le fait d'avoir un acide phosphorique concentré à basse température, ce qui élimine les opérations de post traitement d'acide phosphorique concentré. Par ailleurs, la concentration d'acide phosphorique, selon la présente invention est moins consommatrice d'énergie, suite à la faible température de concentration utilisée, comparée à la concentration par les procédés classiques.

Le solvant organique forme un mélange hétérogène avec l'acide phosphorique et il est récupéré, après distillation, par décantation classique. Le solvant est ensuite recyclé en tête de la colonne.

Selon la présente invention, le solvant utilisé peut être un alcane ou un alcool de plus de 5 carbones, de préférence l'octane.

La mise en œuvre du procédé selon cette invention, dont le schéma de principe est mentionné dans la figure 1, est effectuée par l'alimentation d'acide phosphorique via la ligne A par la pompe 1 et celle du solvant via la ligne B par la pompe 2 au même niveau de la colonne. Le rapport massique solvant/ acide phosphorique à l'alimentation est fixé dans la marge 1.5 à 5, de préférence entre 2 et 3. Le chauffage de la



colonne est assuré par la vapeur basse pression, ou autre fluide caloporteur, alimentée à travers la ligne 5. La vapeur générée, composée de solvant et de l'eau entraînée, est condensée en L puis récupérée dans le décanteur J.

L'eau séparée du solvant par décantation est récupérée en 4. Le solvant est recyclé à travers la ligne B vers la colonne. L'acide phosphorique concentré ayant un titre supérieur à 58% P_2O_5 est soutiré en 3 puis décanté et stocké.

Ci- après des exemples illustrant l'invention. Ces exemples sont non limitatifs:

Exemple 1 :

À l'aide des pompes 1 et 2 on fixe le débit d'alimentation de l'octane et celui d'alimentation d'acide phosphorique de titre 27.88% de P_2O_5 pour avoir le rapport massique octane/acide phosphorique égal à 2.5, l'alimentation des deux constituants est effectuée au même niveau de la colonne. La colonne est composée de 18 plateaux. Le débit du distillat est déterminé par la mesure de la quantité du condensât récupérée au refroidisseur en fonction du temps. Le débit d'acide concentré est fixé en respectant le bilan matière total $F=B+D$. Le tableau 1 présente la répartition de la température et le titre d'acide phosphorique le long de la colonne, lors de l'opération de concentration selon le procédé de l'invention. La numérotation des plateaux est effectuée depuis la tête de la colonne vers le bas de la colonne.

Tableau 1 : répartition de la température et de la concentration d'acide phosphorique le long de la colonne

N° Plateau	2	11	18
Température (°C)	30.2	36.2	42.1
% de P_2O_5	27.88	45	59.4

Exemple 2 :

L'opération est réalisée selon le protocole de l'exemple 1 avec une alimentation en acide phosphorique et en solvant(octane) à un rapport massique de 2.8. Le tableau 2 présente la répartition de la température et le titre d'acide phosphorique le long de la colonne lors de l'opération de concentration selon le procédé de l'invention.

Tableau 2 : répartition de la température et de la concentration d'acide phosphorique le long de la colonne

N° Plateau	2	11	18
Température (°C)	30.2	38.5	44.2
% de P ₂ O ₅	27.88	49.6	61.4



Revendications

- 1- Procédé de concentration d'acide phosphorique par distillation azéotropique sur colonne par ajout d'un solvant organique;
- 2- Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait le solvant utilisé peut être un alcane ou un alcool de plus de 5 carbones, non miscible à l'acide phosphorique, de préférence l'octane ;
- 3- Procédé selon les revendications 1 et 2, caractérisé en ce que le solvant utilisé est séparé de l'eau entraînée par décantation classique, et est recyclé pour une nouvelle utilisation ;
- 4- Procédé selon les revendications 1 et 2, caractérisé en ce que la colonne peut être à garnissage ou à plateaux, de préférence à plateaux, de type à cloches, permettant d'optimiser le contact entre l'acide phosphorique et le solvant organique ;
- 5- Procédé selon les revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le titre final de l'acide phosphorique sortie colonne de distillation est supérieur à l'acide phosphorique entré entrée colonne. L'acide concentré présente une teneur en P_2O_5 supérieure à 30% de préférence entre 45 et 72 % P_2O_5 ;
- 6- Procédé selon les revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le solvant est ajouté dans la colonne de distillation à un rapport massique solvant/ acide phosphorique variant de 1.5 à 5, de préférence entre 2 et 3 ;
- 7- Procédé selon la revendication 1 à 6, caractérisé en ce que la concentration est réalisée à pression atmosphérique ou réduite, de préférence réduite ;



- 8- Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que la concentration est réalisée à une pression de 60 mmHg ;
- 9- Procédé selon la revendication 1 à 8, caractérisé en ce que la concentration d'acide phosphorique est réalisée à une température de 20°C à 45°C ;
- 10- Procédé selon les revendications 1 et 5 caractérisé par le fait que le chauffage peut être électrique ou par un fluide caloporteur, de préférence de la vapeur.

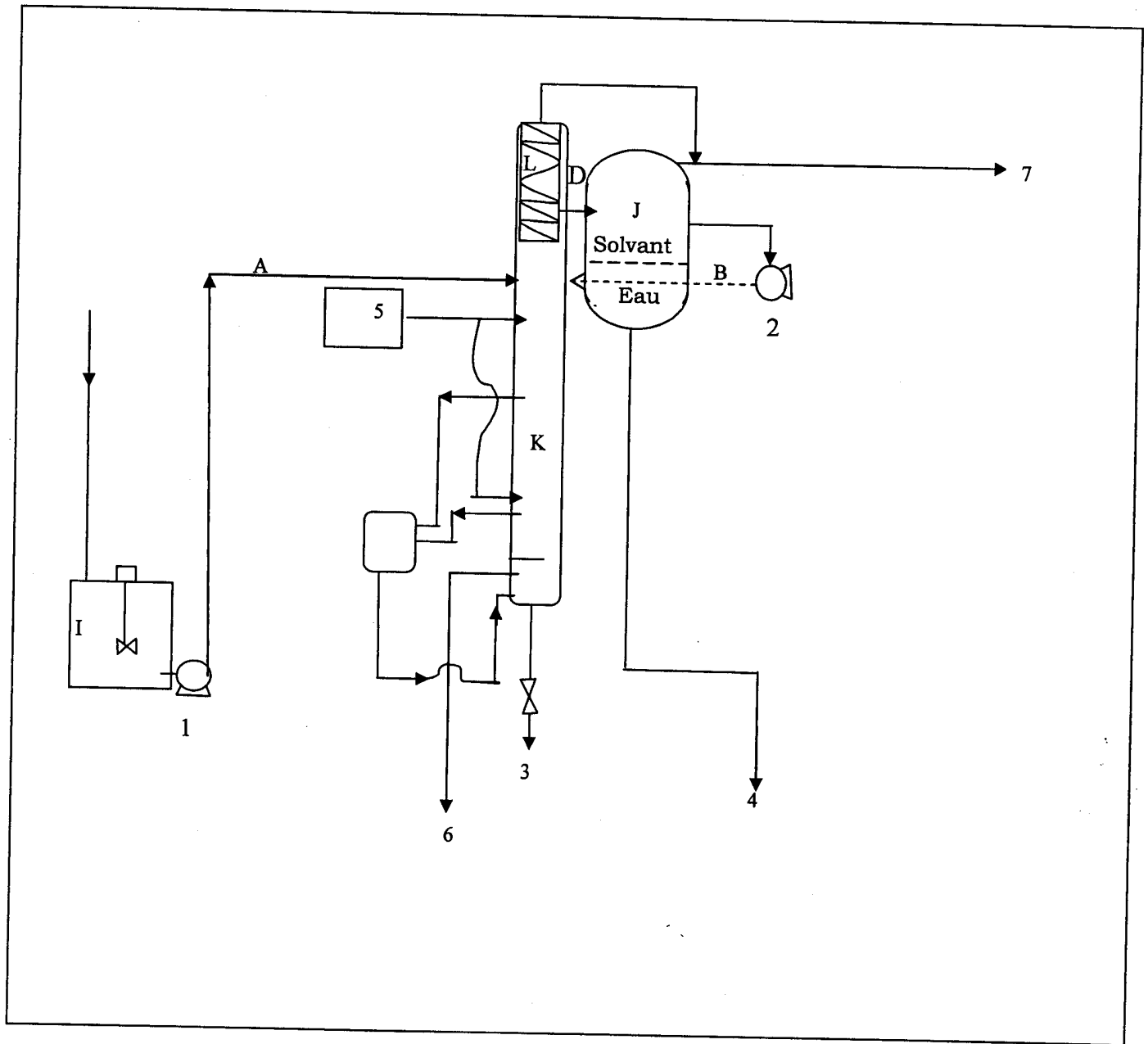


Figure 1 : schéma de principe du procédé de concentration d'acide phosphorique sur colonne à plateaux de distillation azéotropique