

(12) BREVET D'INVENTION

- (11) N° de publication : **MA 52170 B1** (51) Cl. internationale : **B01J 10/00; B01J 19/00; B01J 19/24; C08G 79/04; B01J 19/30; B01J 8/02; C01B 25/24; B01J 19/26**
- (43) Date de publication : **30.11.2023**

-
- (21) N° Dépôt : **52170**
- (22) Date de Dépôt : **27.03.2019**
- (30) Données de Priorité : **30.03.2018 BE 201805218**
- (86) Données relatives à la demande internationale selon le PCT: **PCT/EP2019/057706 27.03.2019**
- (71) Demandeur(s) : **Prayon, Rue Joseph Wauters 144 4480 Engis (BE)**
- (72) Inventeur(s) : **HEPTIA, Bernard ; SZÖCS, Carl ; LERUTH, Denis ; GABRIEL, Damien**
- (74) Mandataire : **ATLAS INTELLECTUAL PROPERTY**
- (86) N° de dépôt auprès de l'organisme de validation : EP 19713470.3

(54) Titre : **PROCEDE DE RECYCLAGE DE SOLUTIONS RESIDUAIRES COMPRENANT DU PHOSPHORE ET DISPOSITIF POUR UN TEL PROCEDE**

- (57) Abrégé : L'invention concerne un procédé et dispositif pour la production d'une solution d'acide polyphosphorique à partir d'une solution d'alimentation d'acide phosphorique par voie humide. Une solution d'acide phosphorique enrichie est pulvérisée dans une flamme d'une chambre de combustion pour former la solution d'acide polyphosphorique. Les gaz de combustion issus de la chambre de combustion sont contactés avec la solution d'alimentation dans un contacteur gaz-acide pour en augmenter la température et la concentration en P₂O₅ et ainsi former une solution d'acide phosphorique enrichi. Une partie de la solution d'acide phosphorique enrichi est conduite à un débit Q₁ dans la chambre de combustion pour être pulvérisée dans la flamme. Le reste de la solution d'acide phosphorique enrichi est conduite dans une boucle de recirculation pour être réintroduite dans le contacteur gaz-acide à un débit Q₂. Le rapport des débits, Q₁ / (Q₁ + Q₂) est contrôlé à une valeur prédéfinie.

Revendications

1. Procédé de purification d'une solution résiduaire aqueuse comprenant des molécules de phosphore et des matières volatilisables indésirables comprenant les étapes suivantes :

(a) introduire dans un contacteur gaz-acide (1), un flux d'alimentation F0 d'une solution d'alimentation P0 qui est aqueuse et comprenant des molécules de phosphore de préférence sous forme d'espèces de type orthophosphate à une concentration massique, x_{p0} , comprise entre 0 et 54% équivalent en unités de P_2O_5 ,

(b) introduire dans le contacteur gaz-acide (1) un flux de recirculation F2 de solution d'acide phosphorique enrichi recirculé P2,

(c) introduire dans le contacteur gaz-acide (1) des gaz de combustion G1,

(d) contacter les flux d'alimentation F0 et de recirculation F2 et les gaz de combustion G1 pour former dans le contacteur gaz-acide, d'une part,

- une solution d'acide phosphorique enrichi P1 comprenant une concentration massique, x_{p1} , de teneur P_2O_5 qui est supérieure à x_{p0} ($x_{p1} > x_{p0}$) et, d'autre part,

- des gaz de combustion contactés G3,

(e) séparer les gaz de combustion contactés G3 de la solution d'acide phosphorique enrichi P1, puis

- évacuer les gaz de combustion contactés G3 du contacteur gaz-acide (1), et

- sortir la solution d'acide phosphorique enrichi P1 du contacteur gaz-acide (1),

(f) former à partir de ladite solution d'acide phosphorique enrichi P1, d'une part,

- un flux de recirculation F2 de solution d'acide phosphorique enrichi recirculé P2 pour l'introduire dans le contacteur gaz-acide (1) tel que défini à l'étape (b) et, d'autre part,

- un flux de pulvérisation Fp de la solution d'acide phosphorique enrichi P1 pour l'introduire dans une chambre de combustion (2),

(g) pulvériser à travers une flamme brûlant dans la partie supérieure de la chambre de combustion (2) un flux de mélange Fm d'une solution de mélange (Pm) comprenant du phosphore à une concentration massique x_{pm} et des matières volatilisables indésirables, le flux de mélange étant formé par, d'une part,

- la solution d'acide phosphorique enrichi P1 et optionnellement, d'autre part,

- un flux résiduaire Fr d'une solution résiduaire Pr aqueuse comprenant une concentration massique x_{pr} d'au moins 1% P_2O_5 , pour :

- évaporer de l'eau et ainsi concentrer la solution de mélange Pm,

- oxyder éventuellement et dans tous les cas évaporer les impuretés volatilisables indésirables,

- former des gaz de combustion G1, et

- former une solution de combustion P3 ayant,

- une concentration massique x_{p3} en P_2O_5 supérieure à la concentration de la solution de mélange Pm, et

- une teneur en impuretés volatilisables inférieure à celle de la solution de mélange Pm,

(h) séparer la solution de combustion P3 des gaz de combustion G1 et

- récupérer la solution de combustion P3, et

• transférer les gaz de combustion G1 dans le contacteur gaz-acide (1) tel que défini à l'étape (c),
dans lequel les matières volatilisables indésirables sont introduites dans le flux résiduaire Fr de la solution résiduaire Pr aqueuse et / ou dans le flux d'alimentation F0 de la solution d'alimentation P0.

2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel

- la solution d'alimentation P0 comprend une concentration x_{p0} en comprise entre 0.1 et 50%, de préférence de 1 à 35%, de préférence de 5 à 20% P_2O_5 et dans lequel
- un débit Q_0 de la solution d'alimentation P0 dans le contacteur exprimé par unité de puissance nominale [MW^{-1}] de la chambre de combustion est de préférence compris entre 100 et 3000 kg / (h MW), de préférence entre 500 et 2500 kg / (h MW).

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, dans lequel,

- la solution d'acide phosphorique enrichi P1 est identique à la solution d'acide phosphorique enrichi recirculé P2 et comprend une concentration x_{p1} en phosphore supérieure ou égale à 1%, de préférence inférieure à 60%, encore de préférence comprise entre 5 et 50%, préférentiellement entre 10 et 40% P_2O_5 et dans lequel
- un débit total, $Q_1 = (Q_p + Q_2)$, de la solution P1 hors du contacteur exprimé par unité de puissance nominale [MW^{-1}] de la chambre de combustion est de préférence compris entre 600 et 123000 kg / (h MW), de préférence entre 1000 et 50000 kg / (h MW) et
- un rapport, $Q_p / (Q_p + Q_2)$, entre le débit massique Q_p du flux de pulvérisation F_p et le débit massique total ($Q_p + Q_2$) est de préférence inférieur à 50%, de préférence inférieur à 10%, de préférence inférieur à 5%, encore de préférence inférieur à 2.5% et dans lequel le rapport $Q_p / (Q_p + Q_2)$ est supérieur à 0.1%, de préférence supérieur à 0.5%.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel,

- la solution résiduaire Pr comprend une concentration x_{pr} en phosphore supérieure ou égale à 2%, de préférence au moins 5%, encore de préférence au moins 10%, de préférence au moins 20% P_2O_5 ,
- la solution résiduaire Pr comprend une concentration x_{pv} de matières volatilisables indésirables d'au moins 5 ppm, de préférence d'au moins 10 ppm, de préférence d'au moins 100 ppm, de préférence d'au moins 1%, de préférence d'au moins 5%, de préférence d'au moins 10%, encore de préférence d'au moins 25% en poids par rapport au poids total de la solution, et dans lequel
- un débit Q_r de la solution résiduaire Pr dans la chambre de combustion exprimé par unité de puissance nominale [MW^{-1}] de la chambre de combustion est non-nul et de préférence compris entre 5 et 1500 kg / (h MW), de préférence entre 400 et 1000 kg / (h MW).

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel,
- un rapport $Q_r / (Q_r + Q_0)$ est compris entre 0 et 99%, de préférence entre 5 et 90%, encore de préférence entre 10 et 80%, ou encore entre 15 et 45%, et dans lequel
 - le flux de mélange (F_m) comprend une concentration en phosphore (x_{pm}), supérieure à 1% P_2O_5 ($x_{pm} > 1\% P_2O_5$),
- Et dans lequel Q_0 , Q_p et Q_r sont des débits massiques des solutions d'alimentation (P0), d'acide phosphorique enrichi P1 et de résidus Pr, respectivement.
6. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel,
- la solution de mélange Pm comprend une concentration x_{pm} supérieure à 2%, de préférence supérieure à 5%, encore de préférence supérieure à 20%, encore de préférence supérieure à 30%, de préférence supérieure à 40%, et encore de préférence comprise entre 45 et 60% P_2O_5 .
 - la solution de mélange Pm comprend une concentration x_{pv} de matières volatilisables indésirables d'au moins 5 ppm, de préférence d'au moins 10 ppm, de préférence d'au moins 100 ppm, de préférence d'au moins 1%, de préférence d'au moins 5%, de préférence d'au moins 10%, encore de préférence d'au moins 25% en poids par rapport au poids total de la solution, et dans lequel,
 - un débit Q_m de la solution de mélange Pm dans la chambre de combustion exprimé par unité de puissance nominale [MW^{-1}] de la chambre de combustion est de préférence compris entre 305 et 3000 kg / (h MW), de préférence entre 200 et 2000 kg / (h MW).
7. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel,
- La solution de combustion P3 comprend une concentration x_{p3} en phosphore supérieure à 1% équivalent en unités de P_2O_5 , de préférence supérieure à 10%, de préférence supérieure à 25%, particulièrement de préférence supérieure à 40%, ou est de préférence comprise entre 30 et 76%, et dans lequel,
 - le débit Q_3 de la solution P3 de combustion hors de la chambre de combustion exprimé par unité de puissance nominale [MW^{-1}] de la chambre de combustion est de préférence compris entre 240 et 1500 kg / (h MW), de préférence entre 600 et 3000 kg / (h MW).
8. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel les flux d'alimentation F0 et de recirculation F2 sont soit,
- mélangés avant leur introduction dans le contacteur gaz-acide pour former un flux d'un mélange de la solution d'alimentation P0 et de la solution d'acide phosphorique enrichi recirculé P2, soit
 - contactés après avoir été introduits séparément dans le contacteur gaz-acide pour former un flux d'un mélange de la solution d'alimentation F0 et de la solution d'acide phosphorique enrichi recirculé P2.
9. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel
- Un débit résiduaire Q_r de la solution résiduaire Pr est non-nul,
 - La solution résiduaire Pr et, de préférence, la solution de pulvérisation Pp comprennent des matières volatilisables indésirables, et dans lequel le flux résiduaire Fr et le flux de pulvérisation Fp sont soit,

- mélangés pour former le flux de mélange F_m avant d'être pulvérisés dans la flamme dans la chambre de combustion, soit
- pulvérisés séparément dans la chambre de combustion pour former le flux de mélange F_m dans la flamme ou juste avant d'atteindre la flamme.

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le contact entre les flux d'alimentation F_0 et de recirculation F_2 et les gaz de combustion G_1 à l'étape (d) s'effectue à co-courant ou à contre-courant, de préférence à co-courant en s'écoulant depuis une partie supérieure vers une partie inférieure du contacteur gaz-acide et dans lequel au cours de l'étape (d) de contact, un rapport ($Q_{g1} / (Q_0 + Q_2)$) entre un débit massique Q_{g1} du gaz de combustion G_1 introduit dans le contacteur gaz-acide (1) et un débit massique total ($Q_0 + Q_2$) des flux d'alimentation de contact F_0 et de recirculation F_2 introduits dans le contacteur gaz-acide (1), est compris entre 0.1 et 50%, de préférence entre 0.5 et 10%, encore de préférence entre 1 et 7%.

11. Dispositif de production d'acide phosphorique purifié P_3 suivant un procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, comprenant :

(A) une chambre de combustion (2) présentant :

- une entrée de pulvérisation (2pu) dans la chambre de combustion permettant l'introduction à un débit d'une solution d'acide phosphorique enrichi P_1 sous forme pulvérisée dans une unité de combustion (2c),
- une entrée de résidus (2pdu) dans la chambre de combustion ou en amont de l'entrée de pulvérisation (2pu) permettant l'introduction d'une solution résiduaire P_r ou d'un mélange de solutions résiduaires P_r et d'acide phosphorique enrichi (P_1) sous forme pulvérisée dans une unité de combustion (2c),
- l'unité de combustion (2c) étant agencée dans la partie supérieure de la chambre de combustion, et étant capable de former une flamme ayant une température d'au moins 1500°C par combustion d'un combustible, ladite unité de combustion comprenant :
 - un brûleur,
 - des connexions fluidiques entre le brûleur et, d'une part, une source d'oxygène et, d'autre part, une source de combustible (10) permettant d'alimenter la flamme,
- une sortie de combustion (2pd) de la chambre de combustion pour récupérer une solution de combustion P_3 en phase liquide, et agencée en aval de l'unité de combustion qui est elle-même agencée en aval de l'entrée de pulvérisation (2pu) et de résidus (2pdu),
- une sortie d'évacuation de gaz de combustion G_1 issu de la flamme

(B) un contacteur gaz-acide (1) présentant

- une entrée d'alimentation (1pu) reliée à une source d'une solution d'alimentation P_0 , permettant l'introduction à un débit d'alimentation de contact Q_0 d'une solution d'alimentation P_0 ,
- une entrée de gaz de combustion (1gu) permettant l'introduction dans le contacteur gaz-acide des gaz de combustion G_1 à un débit Q_{g1} ,

- une entrée de recirculation (1pru) identique ou différente de l'entrée d'alimentation de contact (1pu), permettant l'introduction d'une solution d'acide phosphorique enrichi recirculé P2 à un débit de recirculation Q2,
- les entrées d'alimentation (1pu) et/ou de recirculation (1pru) et l'entrée de gaz (1gu) étant agencées pour permettre, d'une part,
 - un contact entre le flux d'alimentation F0 et flux de recirculation F2 pour former un flux d'un mélange de la solution d'alimentation P0 et de la solution d'acide phosphorique enrichi recirculé P2 et, d'autre part
 - un contact du mélange ainsi formé avec les gaz de combustion G1,
- une ou plusieurs sorties d'acide phosphorique enrichi (1pd),
- (C) une connexion fluïdique (6) de gaz de combustion reliant une extrémité (6u) couplée à la sortie d'évacuation des gaz de combustion de la chambre de combustion (2), à une extrémité (6d) couplée à l'entrée de gaz de combustion (1gu) dans le contacteur gaz-acide (1),
- (D) une première connexion fluïdique de pulvérisation (3p) reliant une extrémité amont (3u) couplée
 - à la sortie d'acide phosphorique enrichi (1pd) du contacteur gaz acide (1) ou
 - à un point d'embranchement (5) avec une première connexion fluïdique (3) qui est couplée à la sortie d'acide phosphorique enrichi (1pd), à une extrémité avale (3d) couplée à l'entrée d'acide phosphorique enrichi (2pu) dans la chambre de combustion (2),
- Caractérisé en ce que** le dispositif comprend en outre
- (E) une connexion fluïdique de recirculation (3r) reliant une extrémité amont couplée,
 - à une sortie d'acide phosphorique enrichi recirculé (1pd) du contacteur gaz-acide (1) ou
 - à un point d'embranchement (5) avec la première connexion fluïdique (3), à une extrémité avale couplée,
 - à l'entrée de recirculation (1pru) du contacteur gaz-acide (1) ou
 - à une connexion d'alimentation (3a) alimentant le contacteur gaz-acide en solution d'alimentation P0, et
- (F) des moyens pour contrôler et maintenir un rapport, $Q_p / (Q_p + Q_2)$, entre un débit massique de pulvérisation Q_p s'écoulant dans la connexion fluïdique de pulvérisation (3p) et un débit massique total ($Q_p + Q_2$) défini comme la somme du débit massique de pulvérisation Q_p et d'un débit massique de recirculation Q_2 s'écoulant dans la connexion fluïdique de recirculation (3r) à une valeur inférieure à 50%, de préférence inférieure à 10%, de préférence inférieure à 5%, encore de préférence inférieure à 2.5% et dans lequel le rapport $Q_p / (Q_p + Q_2)$ a une valeur supérieure à 0.1%, de préférence supérieure à 0.5%.

12. Dispositif selon la revendication 11, dans lequel l'entrée de résidus (2pdu) est en communication fluïdique avec une source d'une solution résiduaire Pr qui est aqueuse et comprend des molécules de phosphore sous forme orthophosphate et/ou polyphosphate et des matières volatilisables indésirables.