

322743

P-31.165

6101/65 AJA



- 8 F

322743

- 8 FEB. 15.

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

P A T E N T E     D E     I N V E N C I O N

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de FISON'S FERTILIZERS LIMITED, entidad británica, establecida en Harvest House, Felixstowe, Suffolk, Inglaterra, por:

"UN PROCEDIMIENTO CONTINUO PARA LA PRODUCCION DE ACIDO FOSFORICO"

=====  
La presente invención concierne a un procedimiento mejorado para la producción de ácido fosfórico, y en particular a un procedimiento para la producción de ácido fosfórico con una concentración por encima del 40% de  $P_2O_5$ .

5

El procedimiento húmedo para la fabricación de ácido fosfórico es bien conocido, y comprende la reacción de fosfatos minerales que consisten principalmente en fosfato de calcio con ácido sulfúrico, siendo los principales productos de esta reacción el ácido fosfórico y el sulfato de calcio.

322743

8 FEB 1951



La forma cristalina en la que es precipitado el sulfato de calcio depende de la temperatura y concentración de la solución de reacción, favoreciendo altas temperaturas y altas concentraciones la formación de sulfato de calcio anhidro an  
5 hidrita; favoreciendo bajas temperaturas y concentraciones la formación de sulfato de calcio hemihidrato; y favoreciendo bajas temperaturas, por ejemplo del orden de 65°C a 80°C, y bajas **concentraciones**, por ejemplo del orden de 30 a 32% en peso de  $P_2O_5$ , la formación de sulfato de calcio dihidrato (yeso).  
10

Podría parecer a partir de esto que con el fin de obtener ácido fosfórico concentrado es simplemente necesario llevar a cabo la reacción a elevadas temperaturas y concentraciones para precipitar el sulfato de calcio en forma  
15 de anhidrita o posiblemente de hemihidrato. Sin embargo, el principal problema en la fabricación satisfactoria y económicamente aceptable de ácido fosfórico estriba en la separación del sulfato de calcio formado y en el lavado del sulfato de calcio separado para retirar el ácido fosfórico asociado. Hasta hoy día, los únicos métodos comerciales satisfactorios para la fabricación de ácido fosfórico por este  
20 procedimiento general han estado basados en la precipitación del sulfato de calcio en forma de yeso, produciendo un ácido fosfórico de una concentración de 30 a 32% de  $P_2O_5$ . Las dificultades de obtener el sulfato de calcio precipitado en forma de hemihidrato o de anhidrita en una forma fácilmente filtrable que pueda ser lavada satisfactoriamente, han impedido la utilización de cualquier otra alternativa  
25 para la fabricación comercial satisfactoria de ácido fosfórico.  
30

322743



Se ha encontrado ahora que si se hace reaccionar fosfato mineral con ácido en dos etapas de manera que se precipite sulfato de calcio en cantidades predeterminadas en ambas etapas, habiendo un exceso de iones calcio disueltos en la primera etapa y habiendo un exceso predeterminado de iones sulfato en la segunda etapa, se obtiene una suspensión que comprende ácido fosfórico concentrado y sulfato de calcio hemihidrato, siendo el sulfato de calcio hemihidrato fácil de filtrar y lavar, y siendo recuperable el ácido fosfórico económicamente a altas concentraciones.

Correspondientemente, el presente invento corresponde a un procedimiento continuo para la producción de ácido fosfórico con una concentración de al menos 40% de  $P_2O_5$  en peso, que tiene preferiblemente una concentración dentro del margen de 45% a 55% de  $P_2O_5$  en peso, que comprende, en una primera etapa, hacer reaccionar, en presencia de un exceso de iones calcio, fosfato mineral con al menos 9 partes en peso de ácido fosfórico por cada parte en peso de calcio alimentado como fosfato mineral, conteniendo dicho ácido fosfórico al menos 37% en peso de  $P_2O_5$  y 1%-3% en peso de ion sulfato disuelto, con lo que el fosfato mineral es convertido sustancialmente en una suspensión que comprende fosfato monocálcico, ácido fosfórico y sulfato de calcio, siendo el porcentaje en ion calcio disuelto, precipitado como sulfato de calcio de, 10 a 60%, preferiblemente de 20 a 50% en peso del calcio total alimentado a la primera etapa; en una segunda etapa, hacer reaccionar la suspensión obtenida de la primera etapa con ácido sulfúrico con lo que se forma ácido fosfórico que contiene al menos 40% de  $P_2O_5$  en peso y sulfato de calcio

322743

- 8 FEB 1960



hemihidrato, utilizándose el ácido sulfúrico en una cantidad de 0,5 a 2,0% en peso por encima de la requerida para convertir el contenido en calcio del fosfato mineral alimentado en la primera etapa en sulfato de calcio y, en una  
5 tercera etapa, separar el ácido fosfórico del sulfato de calcio hemihidrato y lavar los cristales, y retirar parte del ácido fosfórico como producto, reciclándose a la primera etapa, para proporcionar el reaccionante de ácido fosfórico, suspensión de la segunda etapa y/o producto de  
10 ácido fosfórico con o sin líquidos de lavado de la tercera etapa, siendo tal la cantidad de ácido fosfórico alimentado a la primera etapa que la proporción de la cantidad de  $P_2O_5$  alimentado a la primera etapa como ácido fosfórico a la cantidad de  $P_2O_5$  alimentado a la primera etapa  
15 como fosfato mineral, está dentro del margen de 4 a 45, y preferiblemente está en el margen de 9 a 43, y estando la temperatura en la primera y segunda etapas dentro del margen de 80 a 115°C, estando preferiblemente dentro del margen de 90 a 110°C.

20 En la primera etapa del procedimiento está presente un exceso de iones calcio durante la reacción del mineral de fosfato con ácido fosfórico. Se entiende por esto que hay siempre un mayor número de iones calcio disueltos que de iones sulfato disueltos en la solución de  
25 reacción durante la primera etapa.

El fosfato mineral consiste principalmente en fosfato de calcio y puede ser obtenido a partir de un cierto número de manantiales pero es principalmente mineral de fosfato. El mineral de fosfato puede ser mineral  
30 de fosfato de Marruecos, mineral de fosfato de Florida,

322743

- 8 FEB



5 mineral de fosfato de Nauru, mineral de fosfato de las Islas Christmas y similares. El fosfato mineral utilizado en el procedimiento del presente invento deberá estar en partículas y puede ser de un tamaño de partículas dentro de un amplio margen, pero apropiadamente tiene un tamaño de partículas relativamente grueso, por ejemplo dentro de un margen tal que por ejemplo casi el 100% pasará a través de un tamiz de malla BSS 10, y a lo máximo solo el 40% pasará a través de un tamiz de malla BSS 100.

10 El ácido fosfórico alimentado a la primera etapa contiene preferiblemente de 40% a 52% en peso de  $P_2O_5$  y contiene preferiblemente al menos 15% en peso de sólidos.

15 En una realización del invento, el ácido fosfórico alimentado a la primera etapa consta de producto de ácido fosfórico y/o de líquidos de lavado que han sido separados del sulfato de calcio hemihidrato en la tercera etapa del procedimiento. En otra realización del invento, el ácido fosfórico alimentado a la primera etapa  
20 consta de la suspensión que comprende ácido fosfórico y sulfato de calcio hemihidrato tal como se obtiene de la segunda etapa mezclada con producto de ácido fosfórico y/o líquidos de lavado que han sido separados del sulfato de calcio hemihidrato en la tercera etapa del procedimiento.  
25 to.

30 El ácido sulfúrico utilizado en el procedimiento del presente invento tiene preferiblemente una concentración de 90 a 100% de  $H_2SO_4$  en peso. El ácido sulfúrico puede ser alimentado a la segunda etapa de la reacción sólo o puede ser diluido con producto de suspensión

322743

- 8 FEB



de la segunda etapa y/o por el producto de ácido de la  
tercera etapa. El ácido sulfúrico se utiliza preferible-  
mente en una cantidad de 0,8 a 1,5% en peso por encima de  
la requerida para convertir el contenido en calcio del fos-  
fato mineral alimentado a la primera etapa en sulfato de cal-  
5 cio.

La primera etapa del presente procedimiento se  
puede llevar a cabo en uno o más recipientes de reacción.  
Si se utiliza más de un recipiente el fosfato mineral y el  
10 ácido fosfórico de reciclado pueden ser alimentados total-  
mente al primer recipiente o en parte a cada recipiente.  
La segunda etapa del procedimiento del presente invento se  
puede llevar a cabo también en uno o más recipientes de  
reacción. Si se utiliza más de un recipiente de reacción  
15 en la segunda etapa, el ácido sulfúrico puede ser alimen-  
tado totalmente al primer recipiente o en parte a cada re-  
cipiente, pero se debe asegurar que cualquier suspensión  
de ácido fosfórico que sea devuelta como ácido fosfórico  
de reciclado provenga de un recipiente de la segunda etapa  
20 que proporcione un producto que contenga el nivel requeri-  
do de ion sulfato. Preferiblemente la primera etapa del  
procedimiento del presente invento tiene lugar en un reci-  
piente y la segunda etapa del procedimiento tiene lugar en  
un recipiente.

25 Se ha encontrado que el volumen de reacción en  
que tiene lugar la primera etapa del procedimiento afecta  
al tamaño del hemihidrato producido. Si el volumen de reac-  
ción en la primera etapa es menor que el volumen de reac-  
ción en la segunda etapa, se producen pequeños cristales  
30 de hemihidrato, pero sorprendentemente si el volumen de



reacción en la primera etapa es igual o mayor que el de la segunda etapa, el tamaño de los cristales de hemihidrato es comparativamente grande. Por ésto, de manera apropiada, el volumen total de reacción en la primera etapa es mayor o igual que el volumen total de reacción en la segunda etapa. Deseablemente, el volumen de reacción en la primera etapa es de 1,0 a 3 veces el volumen de reacción en la segunda etapa.

En la tercera etapa, del procedimiento, el ácido fosfórico puede ser separado del sulfato de calcio hemihidrato por filtración o centrifugación. Preferiblemente, el ácido fosfórico es separado del hemihidrato por filtración. En la operación de filtración la suspensión es alimentada sobre una tela de filtro donde se retira toda la cantidad posible de filtrado de ácido fosfórico no diluido o de "ácido concentrado". Para extraer nuevas cantidades de ácido fosfórico, la torta que queda sobre la tela de filtro es sometida a uno o más lavados con agua o con ácido fosfórico débil derivado de un lavado con agua, cuando se recuperan los denominados "ácidos de lavado" o "líquidos de lavado".

El denominado filtrado de "ácido concentrado" es producido de ácido y contiene al menos 40% en peso de  $P_2O_5$ , por ejemplo 45% a 55% en peso de  $P_2O_5$ . El ácido o ácidos de lavado son devueltos usualmente a la primera etapa del procedimiento. Algo de filtrado de "ácido concentrado" puede ser devuelto también a la primera etapa del procedimiento.

Los siguientes ejemplos se dan para ilustrar el procedimiento del presente invento.

322743



EJEMPLO 1:

La reacción se llevó a cabo en dos recipientes, teniendo el primer recipiente dos veces el volumen del segundo recipiente. En el primer recipiente se alimentó mineral de fosfato de Marruecos en partículas ( $P_2O_5$  33,4%), CaO 51,2%, aproximadamente el 20% a través de un tamiz de malla BSS 100 a 17 partes por hora y ácido fosfórico a 274 partes por hora, conteniendo el ácido fosfórico 2% en peso de sulfato disuelto y consistiendo en 224 partes de fase líquida alimentada como suspensión desde el segundo recipiente y 50 partes de una mezcla de "ácido concentrado" y "ácido de lavado" a partir de los filtros, que contiene 44% en peso de  $P_2O_5$ . La cantidad de ácido fosfórico alimentada en el primer recipiente fué tal que el 30% en peso del calcio en el mineral de fosfato alimentado en el primer recipiente fué precipitado como sulfato de calcio en el primer recipiente como resultado de la reacción de iones calcio con iones sulfato en el ácido fosfórico alimentado en el primer recipiente. La temperatura en este reactor era de 100°C.

En el segundo reactor se alimentó suspensión del primer reactor y 16,0 partes por hora de ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$  al 96%) para dar un exceso de 1% de ácido sulfúrico sobre el requerido para convertir el contenido en calcio del mineral de fosfato alimentado en el primer reactor en sulfato de calcio. La temperatura en el segundo recipiente era de 100°C.

Parte del producto del segundo recipiente fué devuelta al primer recipiente y el resto fué alimentado



en los filtros. El producto alimentado en los filtros contenía un hemihidrato que filtraba rápidamente que tenía un área superficial específica de  $450 \text{ cm}^2$  por gramo y que contenía 0,95% en peso/peso de  $\text{P}_2\text{O}_5$  insoluble y 0,18% en peso/peso de  $\text{P}_2\text{O}_5$  soluble, sobre una base seca. El filtrado de "ácido concentrado" obtenido de los filtros contenía 50% en peso/peso de  $\text{P}_2\text{O}_5$ . La torta de filtro fué sometida a un lavado de 3 etapas y los líquidos de lavado fueron devueltos al primer recipiente. El área superficial específica es una medida del tamaño de cristales, siendo cuanto mayor el área superficial específica tanto menor el tamaño de cristales y, por ésto, tanto más difícil de filtrar o lavar.

#### EJEMPLO 2:

La reacción se llevó a cabo en dos recipientes de igual tamaño pero por lo demás las condiciones fueron las especificadas en el Ejemplo 1. En este caso el producto alimentado a los filtros tenía un área superficial específica de  $620 \text{ cm}^2$  por gramo y contenía 1,05% en peso/peso de  $\text{P}_2\text{O}_5$  insoluble y 0,25% en peso/peso de  $\text{P}_2\text{O}_5$  soluble. El filtrado de "ácido concentrado" contenía 49% en peso/peso de  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

#### EJEMPLO 3:

Las condiciones fueron las mismas que en el Ejemplo 1 excepto en que se alimentaron al segundo recipiente 15,7 partes de ácido sulfúrico al 98%, correspondiendo ésto a un exceso de 1,3% de ácido sulfúrico, y que la temperatura en los dos recipientes se mantuvo a

322743



105°C. En este caso el producto alimentado en los filtros tenía un área superficial específica de 480 cm<sup>2</sup> por gramo y contenía 0,93% en peso/peso de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> insoluble y 0,15% en peso/peso de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> soluble. El filtrado de "ácido concentrado" contenía 51% de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

EJEMPLO 4:

Las condiciones fueron las mismas que en el Ejemplo 1 excepto en que la cantidad de ácido fosfórico de reciclado era tal que el 43% en peso de calcio en el mineral de fosfato alimentado al primer recipiente fué precipitado en forma de sulfato de calcio en el primer recipiente. En este caso el producto alimentado a los filtros tenía un área superficial específica de 730 cm<sup>2</sup> por gramo y contenía 0,83% en peso/peso de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> insoluble y 0,38% en peso/peso de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> soluble. El filtrado de "ácido concentrado" contenía 52% de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

EJEMPLO 5:

Se repitió el procedimiento del Ejemplo 1 excepto en que 16,3 partes de ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> al 94%) fueron alimentadas en el segundo reactor para proporcionar un exceso de 1% de ácido sulfúrico. La temperatura en los reactores se mantuvo en 95°C. En este caso el producto alimentado en los filtros tenía un área superficial específica de 470 cm<sup>2</sup> por gramo y contenía 1,08% en peso/peso de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> insoluble y 0,18% en peso/peso de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> soluble. El filtrado de "ácido concentrado" contenía 52% de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.



322743

EXPERIMENTO COMPARATIVO:

Se repitió el Ejemplo 1 excepto en que la cantidad de ácido fosfórico de reciclado era tal que el 73% en peso del calcio en el mineral de fosfato alimentado en el primer recipiente fué precipitado en forma de sulfato de calcio en el primer recipiente. El producto alimentado a los filtros tenía un área superficial específica de 2.200 cm<sup>2</sup> por gramo y contenía 0,61% en peso/peso de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> insoluble y 3,1% en peso/peso de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> soluble. Así las pérdidas de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> fueron altas y el producto era tan difícil de filtrar que el procedimiento no era económico.

Esta solicitud, que corresponde a las presentadas en Gran Bretaña el 12 de Febrero de 1965 bajo el número 6.101/65, el 24 de Julio de 1965, bajo el número 31.674/65 y el 30 de Noviembre de 1965, bajo el número 50.871/65, se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

N O T A

Los puntos de invención propia y nueva, que se presentan a continuación para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

- 1.- Un procedimiento continuo para la producción --de ácido fosfórico con una concentración de al menos 40%

322743

- 8 FEB



de  $P_2O_5$  en peso, que comprende, en una primera etapa, hacer reaccionar, en presencia de un exceso de iones calcio, fosfato mineral con al menos 9 partes en peso de ácido fosfórico por cada parte en peso de calcio alimentado en forma de fosfato mineral, conteniendo dicho ácido fosfórico al menos 37% en peso de  $P_2O_5$  y 1%-3% en peso de ion sulfato disuelto con lo que el fosfato mineral es convertido sustancialmente en una suspensión que comprende fosfato monocálcico, ácido fosfórico y sulfato cálcico, siendo el porcentaje de ion calcio disuelto, precipitado en forma de sulfato de calcio, de 10 a 60% en peso del calcio total alimentado en la primera etapa; en una segunda etapa, hacer reaccionar la suspensión obtenida de la primera etapa con ácido sulfúrico con lo que se forma ácido fosfórico que contiene al menos 40% de  $P_2O_5$  en peso y sulfato de calcio hemihidrato, utilizándose el ácido sulfúrico en una cantidad de 0,5 a 2,0% en peso por encima de la requerida para convertir el contenido en calcio del fosfato mineral alimentado en la primera etapa en sulfato de calcio y, en una tercera etapa, separar el ácido fosfórico del sulfato de calcio hemihidrato, y retirar al menos parte del ácido fosfórico como producto, lavar los cristales de sulfato de calcio hemihidrato y recuperar los líquidos de lavado que contienen ácido fosfórico, siendo reciclado a la primera etapa, para proporcionar el reaccionante de ácido fosfórico, suspensión de la segunda etapa y/o producto de ácido fosfórico con o sin líquidos de lavado de la tercera etapa, siendo tal la cantidad de ácido fosfórico alimentado en la primera etapa que la proporción de la cantidad de  $P_2O_5$  alimentado en la primera etapa en forma de ácido fosfórico a la cantidad de  $P_2O_5$  alimentado en la primera etapa como fosfato

322743

- 8 FEB



mineral está en el margen de 4 a 45, y estando la temperatura en la primera y segunda etapas en el margen de 80 a 115°C.

5           2.- Un procedimiento reivindicado en el punto 1, en el que en el porcentaje de ion calcio disuelto precipitado en la primera etapa está en el margen de 20 a 50% en peso del calcio total alimentado a la primera etapa.

10           3.- Un procedimiento reivindicado en los puntos 1 ó 2, en el que la temperatura en la primera y segunda etapas está dentro del margen de 90°C a 110°C.

15           4.- Un procedimiento reivindicado en cualquiera de los puntos precedentes en el que la proporción de la cantidad de  $P_2O_5$  alimentado a la primera etapa en forma de ácido fosfórico a la cantidad de  $P_2O_5$  alimentado en la primera etapa en forma de fosfato mineral está dentro del margen de 9 a 43.

          5.- Un procedimiento reivindicado en cualquiera de los puntos precedentes, en el que el fosfato mineral es mineral de fosfato.

20           6.- Un procedimiento reivindicado en cualquiera de los puntos precedentes, en el que el mineral de fosfato tiene un tamaño de partículas tal que el 100% pasa a través de un tamiz de malla BSS 10 y como máximo solo el 40% pasa a través de un tamiz de malla BSS 100.

25           7.- Un procedimiento reivindicado en cualquiera de los puntos precedentes, en el que el ácido fosfórico alimentado en la primera etapa contiene 40% a 52% en peso de  $P_2O_5$ .

30           8.- Un procedimiento reivindicado en cualquiera de los puntos precedentes, en que el ácido fosfórico alimen



322743

tado en la primera etapa contiene al menos 15% en peso de sólido.

5 9.- Un procedimiento reivindicado en cualquiera de los puntos precedentes, en el que el ácido fosfórico alimentado en la primera etapa consiste en la suspensión que comprende ácido fosfórico y sulfato de calcio hemihidrato obtenida de la segunda etapa, mezclada con producto de ácido fosfórico y/o líquidos de lavado que han sido separados del sulfato de calcio hemihidrato en la tercera etapa del procedimiento.

10 10.- Un procedimiento reivindicado en cualquiera de los puntos precedentes, en el que la concentración del ácido sulfúrico alimentado en la segunda etapa está dentro del margen de 90 a 100% de  $H_2SO_4$  en peso.

15 11.- Un procedimiento reivindicado en cualquiera de los puntos precedentes, en el que el ácido sulfúrico es utilizado en una cantidad de 0,8 a 1,5% en peso por encima de la requerida para convertir el contenido en calcio del fosfato mineral alimentado a la primera etapa en sulfato de calcio.

20 12.- Un procedimiento reivindicado en cualquiera de los puntos precedentes, en el que el volumen total de reacción en la primera etapa es mayor o igual que el volumen total de reacción en la segunda etapa.

25 13.- Un procedimiento reivindicado en el punto 12, en el que el volumen total de reacción en la primera etapa es de 1,0 a 3 veces el volumen de reacción en la segunda etapa.

30 14.- Un procedimiento reivindicado en cualquiera de los puntos precedentes, en el que en la tercera etapa, el

322743



ácido fosfórico es separado del sulfato de calcio hemihidra-  
to por filtración.

15.- Un procedimiento continuo para la producción  
de ácido fosfórico.

5 Tal y como se ha descrito en la Memoria que ante-  
cede y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de quince hojas escritas a má-  
quina por una sólo cara.

Madrid, - 8 FEB. 1900

P.A.

Alberto de Elzaburu  
Por Poder

MES. 11 01