

330957

P.- 32.980

No. B.O. 4006 HBr



330957

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 ALBATROS SUPERFOSFAATFABRIEKEN N.V., entidad holandesa, establecida en Maliebaan 81, Utrecht, Holanda, por:
"UN PROCEDIMIENTO CONTINUO PARA LA PREPARACION DE ACIDO FOSFORICO Y YESO"

=====

El invento se refiere a un procedimiento continuo para la preparación de ácido fosfórico y yeso a partir de fosfato mineral por acidulación con ácido sulfúrico o con una mezcla de ácido sulfúrico y ácido fosfórico.

5 Es conocido que el fosfato mineral, por acidulación con ácido sulfúrico o con una mezcla de ácido sulfúrico y ácido fosfórico, produce ácido fosfórico y sulfato de calcio. El sulfato de calcio puede aparecer en diferentes formas cristalinas según las condiciones de reacción. Así, a altas temperaturas, usual-

10 mente entre 80 y 90°C, y a una alta concentración (por ejemplo por



encima de 30%) de ácido fosfórico, aparece la forma hemihidratada $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$. A temperaturas inferiores, del orden de 70-75°C y a concentraciones más bajas (por ejemplo de 20 a 25%) de ácido fosfórico, aparece la forma dihidratada $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, denominada
5 yeso.

Si se emplean condiciones de acidulación que favorecen la formación de yeso, se encuentra que los cristales de yeso incluyen una considerable cantidad de $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ que es isomorfo con el yeso, cristalizando en la misma red cristalina. Por esto,
10 estas condiciones producen un yeso con un contenido indebidamente alto en fosfato, disminuyendo de esta manera el rendimiento en ácido fosfórico. Estas pérdidas pueden ser reducidas aumentando la concentración en ión sulfato en la mezcla de reacción, pero esto conduce a una alta contaminación con sulfato del
15 ácido fosfórico obtenido y a un yeso que muestra malas características de filtración.

Se ha propuesto por lo tanto conducir la acidulación de fosfato mineral bajo condiciones tales que el sulfato de calcio aparezca inicialmente en la forma hemihidratada, y después de
20 esto convertir el hemihidrato en el dihidrato disminuyendo la temperatura y la concentración en ácido fosfórico. De esta manera se obtienen cristales de yeso fácilmente filtrables, los cuales, sin embargo, incluyen todavía una considerable cantidad de fosfato. Además, la reducción de la concentración en ácido
25 fosfórico conduce a una solución de ácido fosfórico bastante diluída. Resulta por lo tanto necesaria una operación separada para la eliminación de agua, si se ha de producir ácido fosfórico concentrado.

Por esto, se ha propuesto además separar el hemihidrato
30 inicialmente formado de la mezcla de reacción sobre un filtro y



lavarlo con una solución diluida de ácido fosfórico, retirarlo después de esto del filtro y convertirlo en yeso por recristalización a partir de ácido fosfórico diluido. Sin embargo, aparece frecuentemente una conversión prematura del hemihidrato en yeso durante y/o después del lavado sobre el filtro y/o durante su transporte hasta el recipiente de recristalización, causando así la obstrucción de los conductos de transporte. Además, esta cristalización accidental tiene lugar bajo condiciones desfavorables para el apropiado crecimiento de los cristales de dihidrato. Además, el yeso obtenido está todavía indebidamente contaminado con fosfato y muestra malas características de filtración.

Estas desventajas han sido eliminadas en una parte considerable con otro procedimiento de la técnica, que comprende hacer reaccionar fosfato mineral con una primera mezcla de ácido fosfórico concentrado y ácido sulfúrico para formar una suspensión de cristales de hemihidrato de sulfato de calcio en una solución concentrada de ácido fosfórico, separar dichos cristales de hemihidrato de dicha solución de ácido fosfórico y retirar del proceso la solución de ácido fosfórico, mezclar dichos cristales de hemihidrato con una segunda mezcla de ácido fosfórico diluido y ácido sulfúrico, volver a disolver dichos cristales de hemihidrato en dicha mezcla y precipitar en ella cristales de yeso, que son separados de la mezcla de ácido fosfórico y ácido sulfúrico.

Utilizando este procedimiento, es posible controlar el contenido en ión sulfato de la solución de ácido fosfórico obtenida mejorando de esta manera su calidad. Además, cuando se desea un ácido fosfórico con una alta concentración, una baja concentración en ión sulfato en la mezcla de reacción mejora las



características de filtración del precipitado de hemihidrato. Así, de acuerdo con este procedimiento es posible producir un ácido fosfórico de buena calidad en una concentración bastante alta, siendo el contenido de fosfato en el yeso producido menor
5 que el obtenido con el procedimiento de dihidrato normalmente utilizado, tal como se describe anteriormente.

Sin embargo, al llevar a cabo este procedimiento, la concentración en ácido fosfórico en la operación de recristalización es alta, a saber de 20 a 30%, debido al ácido fosfórico
10 que permanece en la masa de hemihidrato de sulfato de calcio, que ha sido separada de la solución de ácido fosfórico. Este alto nivel de ácido fosfórico significa que se necesita un largo tiempo para la operación de recristalización y que hay todavía mucho fosfato retenido en el yeso, incluso aunque la concentra-
15 ción de ácido sulfúrico en la operación de recristalización sea mantenida en el nivel bastante alto de 5-20%, con el fin de contrarrestar la inclusión de fosfato en el yeso.

Por lo tanto hay un cierto número de problemas a resolver antes de que se pueda poner en funcionamiento un proceso satis-
20 factoriamente económico. Es un objeto del presente invento crear soluciones satisfactorias para estos problemas, es decir para producir un ácido fosfórico de alto contenido en P_2O_5 y bajo contenido en ácido sulfúrico, un yeso con buenas características de filtración y bajo contenido en fosfato, y para obtener es-
25 tos productos en menos tiempo que hasta ahora y de una manera más económica.

De acuerdo con el presente invento, los anteriores problemas son resueltos por un proceso continuo para la preparación de ácido fosfórico y yeso acidulando fosfato mineral con ácido
30 sulfúrico o con una mezcla de ácido fosfórico y ácido sulfúrico



para formar una suspensión de cristales de hemihidrato de sulfato de calcio en una solución concentrada de ácido fosfórico, separando los cristales de hemihidrato de dicha solución de ácido fosfórico y retirando dicha solución de ácido fosfórico y convirtiendo los cristales de hemihidrato de sulfato de calcio en cristales de dihidrato de sulfato de calcio (yeso), cuyo procedimiento está caracterizado por lavar los cristales de hemihidrato de sulfato de calcio, después de la separación de la solución concentrada de ácido fosfórico, con un líquido acuoso de lavado con el fin de eliminar al menos parte del ácido fosfórico que permanece en, y está adherido a, la masa de los cristales de hemihidrato, siendo seleccionadas la composición y cantidad de dicho líquido de lavado y la temperatura de manera que se evite completa o sustancialmente la transformación del hemihidrato en otra forma cristalina, y de que se haga al líquido, que permanece en, y está adherido a, la masa de cristales de hemihidrato después de lavar, un componente apropiado para la solución de recristalización a la que es transferida dicha masa, y por recristalizar los cristales lavados de hemihidrato de sulfato de calcio para formar cristales de yeso en una solución acuosa que contiene de 0 a 20% en peso de ácido fosfórico, calculado como P_2O_5 , y de 2 a 25% en peso de H_2SO_4 , y separar los cristales de yeso obtenidos de la solución de recristalización.

25 La acidulación del fosfato mineral con ácido sulfúrico para formar ácido fosfórico y sulfato de calcio se puede efectuar de cualquier manera posible con tal que las condiciones sean tales que se forme hemihidrato de sulfato de calcio. El fosfato mineral y el ácido sulfúrico son mezclados, por ejemplo, a temperaturas entre 75 y 105°C. Una o varias soluciones



de ácido fosfórico obtenidas en una ulterior etapa del proceso pueden ser recicladas, si se desea, al reactor de acidulación. Las cantidades de fosfato mineral, ácido sulfúrico, ácido fosfórico y agua a emplear están desde luego determinadas no solamente por la formación del hemihidrato sino también por la concentración deseada del ácido fosfórico resultante.

La temperatura de la reacción de acidulación puede ser controlada de diversas maneras. Por ejemplo, si se utiliza ácido sulfúrico concentrado (al 90-100%), este ácido sulfúrico concentrado puede ser mezclado con solución reciclada de ácido fosfórico con lo que se genera calor causando una elevación de temperatura. Cuando se trabaja bajo presión reducida puede ser evaporada agua por el calor generado. Así, se controlan simultáneamente la concentración en ácido sulfúrico y la temperatura. Es también posible controlar la temperatura evaporando agua por insuflación de aire a través de la mezcla de solución de ácido fosfórico y ácido sulfúrico.

La separación de la solución concentrada de ácido fosfórico y del hemihidrato de sulfato de calcio formado por la acidulación se lleva a cabo generalmente sobre un filtro, aunque se puede emplear también cualquier otro método apropiado de separación, tal como el de centrifugación. Como filtro se utiliza en la mayor parte de los casos un filtro de cinta continua. Frecuentemente el primer filtrado de ácido fosfórico obtenido contiene todavía alguna contaminación. Preferiblemente, éste es reciclado al reactor de acidulación. El resto del filtrado es la solución de ácido fosfórico que tiene la concentración deseada, que es retirada del proceso.

Después de la separación de la solución de ácido fosfórico el hemihidrato de sulfato de calcio es lavado para eliminar al



menos parte del ácido fosfórico adherido todavía al hemihidrato. La composición y cantidad del líquido de lavado y la temperatura son determinadas predominantemente por la exigencia de que los cristales de hemihidrato de sulfato de calcio no habrán de ser transformados en cristales de dihidrato de sulfato de calcio (yeso), y de que la composición y la cantidad del líquido que permanece en, y está adherido a, la torta de cristales de hemihidrato después de lavar, deberán ser tales que la composición de la solución de recristalización a la que es transferida dicha torta, pueda ser controlada apropiadamente.

Se podrían formar fácilmente cristales de yeso, si el hemihidrato fuese simplemente separado por filtración y después lavado con agua o ácido sulfúrico diluido. Una considerable cantidad de fosfato, que está todavía presente en la torta de cristales de hemihidrato en diversas formas, quedaría retenida entonces en este yeso. Ya que contrariamente al hemihidrato, este yeso formado a destiempo no es nuevamente disuelto en la subsiguiente operación de recristalización, el fosfato retenido no será liberado y resulta definitivamente perdido. Además, resultan cristales de siembra de yeso con forma indeseable, que obstaculizan el crecimiento apropiado de cristales de yeso puro en la subsiguiente recristalización. Esta formación de cristales de yeso puede tener lugar ya sobre el filtro en una extensión tal que las partículas de la torta se aglomeran y encierran de esta manera otra porción de fosfato.

El utilizar agua o ácido sulfúrico diluido como líquido de lavado tiene además la desventaja de que el líquido obtenido al lavar el hemihidrato está tan diluido que es sustancialmente inapropiado para ser reciclado al reactor de acidulación, de manera que se pierden el ácido fosfórico y el ácido sulfúrico

contenidos en él.



Para evitar la conversión del hemihidrato en yeso sobre el filtro, un líquido de lavado apropiado deberá tener una baja presión de vapor de agua. Como líquido de lavado se puede utilizar por ejemplo una solución acuosa no diluída de ácido sulfúrico. Por ejemplo, en el procedimiento continuo del invento las aguas madres que contienen ácido sulfúrico, obtenidas separando por filtración los cristales de yeso formados después de la recristalización del hemihidrato, pueden ser utilizadas como líquido de lavado. La concentración de ácido sulfúrico en estas aguas madres puede ser ajustada añadiendo a la mezcla ácido sulfúrico concentrado fresco. Por una selección apropiada de la cantidad y de la temperatura del ácido sulfúrico concentrado añadido a la mezcla y por utilización de su calor de disolución, es posible evaporar una cantidad predeterminada de agua desde las fases mezcladas, obteniendo de esta manera la composición y temperatura deseadas del líquido de lavado. Con estas medidas los cristales de yeso, que puedan estar presentes en dichas aguas madres, son transformados en cristales de hemihidrato de sulfato de calcio. La concentración deseada de ácido sulfúrico en el líquido de lavado y la cantidad del mismo, pueden ser determinadas fácilmente por experimentos preliminares.

Utilizando los líquidos de lavado de acuerdo con el invento ha resultado posible obtener después de lavar el hemihidrato un líquido, que puede ser reciclado convenientemente al reactor de acidulación, evitando de esta manera pérdidas de ácido fosfórico y de ácido sulfúrico.

Las condiciones bajo las cuales el hemihidrato de sulfato de calcio es convertido en dihidrato de sulfato de calcio o en otra forma cristalina de sulfato de calcio, son conocidas



para el técnico en la materia y no necesitan ser ilustradas más aún.

La composición de la solución de recristalización, a la que son transferidos los cristales de hemihidrato después de lavar, puede ser controlada apropiadamente por la composición y cantidad del líquido de lavado para los cristales de hemihidrato, tal como se ha indicado en lo que antecede. Tal como se ilustrará seguidamente, hay un margen preferido para los contenidos en ácido fosfórico y ácido sulfúrico en la solución de recristalización. Ya que la torta de cristales de hemihidrato contiene fosfato, ácido fosfórico y ácido sulfúrico ocluidos o retenidos y adheridos, que son transferidos con la torta a la solución de recristalización, la composición y cantidad del líquido de lavado influirán sobre los porcentajes de estos ingredientes que entrarán en esta solución. Ya que después de la recristalización las aguas madres, obtenidas separando por filtración los cristales de yeso formados, son reciclados generalmente al reactor de acidulación o a la solución de recristalización o como parte de dicho líquido de lavado, es evidente que controlando la cantidad y composición del líquido transferido con los cristales de hemihidrato a la solución de recristalización, se puede obtener una importante contribución para un equilibrio favorable de todas las sustancias utilizadas por toda la instalación. La composición del líquido de lavado para los cristales de hemihidrato sobre el filtro depende desde luego también de la forma y extensión de la acidulación, que determina la composición de la fase de ácido fosfórico adherida a los cristales de hemihidrato, y de la temperatura durante el lavado sobre el filtro.

Para evitar que sea incluido o retenido fosfato en el yeso

7 SEP 1961



durante la recristalización del hemihidrato a yeso, la temperatura de recristalización deberá ser preferiblemente lo más alta posible y la concentración en ión fosfato lo más baja posible, tal como se ilustrará seguidamente. Por otra parte, se ha encontrado que una determinada cantidad mínima de ión fosfato en la solución de recristalización mejora la susceptibilidad de ser filtrado y lavado del yeso resultante. Si la acidulación del fosfato mineral diera como resultado la formación de una torta de filtro de hemihidrato de sulfato de calcio que tenga retenida una baja cantidad de ácido fosfórico y de fosfato tal que después de lavar la torta de filtro con el líquido de lavado de acuerdo con el invento no este presente esta cantidad mínima de ión fosfato, el lavado de la torta de filtro deberá ser interrumpido antes de que todo el ácido fosfórico adherido sea eliminado de la torta de filtro para permitir que algo del ácido adherido entre en la solución de recristalización.

Los siguientes experimentos se han llevado a cabo para determinar las composiciones preferidas de la solución de recristalización.

Experimento 1

350 cm³ de cada una de las soluciones acuosas A, B, C y D cuya composición se encuentra en la tabla I, son mantenidos a diversas temperaturas fijadas. A cada uno de estos 350 cm³ se añaden 50 g. de cristales de CaSO₄·2H₂O que contienen diversos pequeños porcentajes de fosfato total (calculados como P₂O₅) que sirven como cristales de siembra. A cada una de las suspensiones resultantes se añaden 100 gramos de CaSO₄· $\frac{1}{2}$ H₂O que contienen diversos porcentajes de P₂O₅. Cada una de las mezclas es dejada entonces recristalizar durante 2 horas a sus temperaturas predeterminadas y se determinan entonces el contenido en



P_2O_5 así como el contenido en el agua de cristalización del sulfato recristalizado. Los resultados están mostrados en la tabla I.

Tabla I

| Solución de recristalización 1) | A | | | | B | | | | C | | | | D | | | | | | | | | | | | |
|---|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| | A | A | A | A | B | B | B | B | B | B | B | B | B | C | C | C | C | D | D | D | D | D | D | D | D |
| Temperatura °C | 50 | 60 | 70 | 80 | 40 | 50 | 60 | 70 | 80 | 50 | 60 | 70 | 80 | 40 | 50 | 60 | 70 | 80 | 80 | 80 | 80 | 80 | 80 | 80 | 80 |
| % de P ₂ O ₅ en los cristales de selenita | 0,17 | 0,17 | 0,17 | 0,17 | 0,35 | 0,35 | 0,44 | 0,44 | 0,38 | 0,17 | 0,17 | 0,17 | 0,17 | 0,38 | 0,34 | 0,21 | 0,21 | 0,21 | 0,24 | 0,09 | 0,03 | 0,03 | 0,03 | 0,03 | 0,03 |
| % de P ₂ O ₅ en el producto de yeso 2) | 0,40 | 0,37 | 0,26 | 0,23 | 0,44 | 0,38 | 0,34 | 0,26 | 0,24 | 0,23 | 0,19 | 0,15 | 0,14 | 0,21 | 0,24 | 0,13 | 0,09 | 0,09 | 0,05 | 0,05 | 0,05 | 0,05 | 0,05 | 0,05 | 0,05 |
| % de agua de cristalización en el producto de yeso | 20,3 | 20,3 | 19,8 | 20,3 | 20,7 | 20,3 | 20,0 | 19,8 | 18,2 | 20,4 | 20,3 | 20,1 | 19,8 | 20,2 | 20,0 | 19,9 | 20,4 | 10,8 | 19,8 | 19,8 | 19,8 | 19,8 | 19,8 | 19,8 | 19,8 |

Notas: 1) Porcentajes de P₂O₅ y de sulfato en las soluciones de recristalización

| | |
|---------------------------------|---------------------|
| % P ₂ O ₅ | % SO ₄ = |
| A 14,7 | 5,5 |
| B 9,8 | 9,5 |
| C 5,2 | 15,5 |
| D 0 | 18,8 |

2) Determinado después de 2 horas





Experimento 2

Este experimento se efectúa de la misma manera que el experimento 1 pero manteniéndose la temperatura a 70°C y con otros porcentajes de P₂O₅ y de ión sulfato en la solución de re-

5 cristalización. En este experimento el porcentaje de P₂O₅ fué mantenido sustancialmente constante con un porcentaje variable de ión sulfato, o fué hecho variar con un contenido en sulfato sustancialmente constante. Los resultados están mostrados en la

10 tabla II. En la última columna el porcentaje de P₂O₅ en el yeso está dado después de un tiempo de recristalización de 2 horas.

TABLA II

| | Solución de recristalización % de P ₂ O ₅ | Solución de recristalización % de SO ₄ | % de P ₂ O ₅ en el producto de yeso |
|----|---|---|---|
| | 4,9 | 0,1 | 0,79 |
| 15 | 5,0 | 5,1 | 0,24 |
| | 4,9 | 10,0 | 0,14 |
| | 5,0 | 15,0 | 0,13 |
| | 4,9 | 19,6 | 0,09 |
| | 0 | 2,0 | 0,32 |
| | 4,9 | 2,2 | 0,46 |
| | 10,7 | 2,8 | 0,51 |
| 20 | 14,5 | 2,8 | 0,43 |
| | 19,5 | 3,0 | 0,46 |
| | 0 | 4,8 | 0,19 |
| | 4,9 | 5,2 | 0,30 |
| | 9,6 | 5,5 | 0,33 |
| | 14,5 | 5,6 | 0,30 |
| 25 | 19,3 | 6,0 | 0,27 |

Estos experimentos muestran que realmente el contenido de ácido fosfórico en la solución de recristalización deberá ser mantenido lo más bajo posible para evitar una contaminación in-

30 debidamente alta del yeso resultante con fosfato. Si bajo cual-



quier circunstancias la concentración en ácido fosfórico es bastante alta, una concentración más elevada en ácido sulfúrico puede ser útil para obtener un bajo contenido en P_2O_5 en el yeso. Sin embargo, la cantidad total de ácido no deberá ser demasiado alta con el fin de evitar tiempos de recristalización in-
5 debidamente altos. Ya que además la concentración en ácido sulfúrico es esencial para obtener yeso con un bajo contenido en P_2O_5 , la única manera de mantener bajo el nivel de ácido es hacer mínima la cantidad de P_2O_5 que penetra en la operación de
10 recristalización.

En general la solución de recristalización utilizada es una solución acuosa que contiene de 0 a 20% en peso de P_2O_5 y de 2 a 25% en peso de H_2SO_4 . Preferiblemente, la cantidad de P_2O_5 es de 5 a 10% y la cantidad de H_2SO_4 es de 5 a 15%. La tem-
15 peratura de recristalización es mantenida preferiblemente por debajo de $90^{\circ}C$ y puede ser hecha disminuir gradualmente según avanza la recristalización, por ejemplo manteniendo un gradiente de temperatura en la operación de recristalización.

Tal como es conocido de la práctica de cristalización, la
20 forma y cantidad apropiadas de los cristales de siembra puede tener una influencia beneficiosa sobre la cristalización. Esta influencia puede ser borrada por las impurezas presentes. En el procedimiento del invento, sin embargo, las impurezas que proceden del fosfato mineral han sido eliminadas en una gran ex-
25 tensión por la filtración y lavado de los cristales de hemihidrato. Así, la solución de recristalización está sustancialmente exenta de dichas impurezas, lo cual hace posible utilizar con todas sus ventajas la acción beneficiosa de los cristales de siembra apropiados. Esto hace también evidente por qué es tan
30 importante evitar la formación a destiempo de yeso durante el

7 SEP. 1964



lavado de los cristales de hemihidrato tal como se describe anteriormente. Los cristales de siembra de yeso apropiados pueden ser preparados por ejemplo por recristalización separada de parte del hemihidrato. Alternativamente, cristales de yeso obtenidos por una recristalización anterior en el proceso pueden ser recirculados y añadidos como cristales de siembra.

Después que se ha completado la recristalización, los cristales de yeso son separados de las aguas madres, por ejemplo por medio de filtración. Preferiblemente, las aguas madres son recicladas a una etapa anterior del proceso, por ejemplo para formar parte del líquido de lavado para los cristales de hemihidrato, y/o a la solución de recristalización. En general, los cristales de yeso son lavados con agua, preferiblemente en contracorriente, por ejemplo reciclando el último filtrado para lavar otra porción de yeso. El líquido de lavado resultante es reciclado preferiblemente a la solución de recristalización y los cristales de yeso son retirados.

El procedimiento del invento hace posible una utilización muy económica de ácido sulfúrico. El ácido sulfúrico es utilizado en efecto para reemplazar el calcio del material de partida de fosfato por hidrógeno y para formar sulfato de calcio. Así, el consumo principal tiene lugar en la reacción de acidulación, a la que se alimenta la parte predominante del suministro de ácido sulfúrico. Sin embargo, en muchos casos se utiliza también ácido sulfúrico para el lavado de los cristales de hemihidrato. Este, sin embargo, no es consumido en la operación de lavado y debe ser recuperado para evitar pérdidas. La recuperación se lleva a cabo reciclando el líquido de lavado al reactor de acidulación tal como se describe en lo que antecede, donde el ácido sulfúrico del líquido de lavado es consumido en



la reacción de acidulación. El ácido sulfúrico adherido al hemihidrato después del lavado reacciona durante la recristalización con fosfato mineral sin reaccionar o parcialmente reaccionado retenido en el hemihidrato y liberado del mismo por la disolución del hemihidrato en la solución de recristalización. Si se desea, se puede añadir ácido sulfúrico concentrado fresco adicional a dicha solución con el fin de obtener o mantener la concentración de ácido sulfúrico que es deseable para un rendimiento óptimo en yeso durante la recristalización. Si hubiese penetrado demasiado ácido sulfúrico en la solución de recristalización, la concentración en ácido sulfúrico de la misma puede ser reducida al nivel deseado introduciendo una parte aumentada de las aguas madres obtenidas separando por filtración los cristales de yeso en el líquido de lavado para el lavado del hemihidrato, desde donde son devueltas al recipiente de acidulación. El ácido sulfúrico deja el proceso en su mayor parte en forma de yeso y en parte secundaria como ácido libre en el producto de ácido fosfórico.

Se introduce agua en el extremo posterior del proceso en forma de agua de lavado para la torta de cristales de yeso. Parte de este agua se pierde en esta torta y parte es evaporada en diversas operaciones del proceso, por ejemplo cuando se mezcla ácido sulfúrico concentrado con solución reciclada de ácido fosfórico antes de que se utilice el ácido sulfúrico para la reacción de acidulación, y cuando se utiliza ácido sulfúrico concentrado como parte del líquido de lavado para los cristales de hemihidrato. Así, es posible controlar la temperatura en las diversas operaciones del proceso equilibrando apropiadamente la cantidad de agua y la concentración y cantidad de ácido sulfúrico a utilizar en estas operaciones. En un proceso industrial

7 SEP. 1961



es conveniente utilizar, como ácido sulfúrico para el proceso, ácido sulfúrico concentrado. Esto hace posible evaporar mucho agua en las diversas operaciones. Ya que el agua es añadida al proceso solamente como agua de lavado para el yeso esto significa además que el yeso puede ser lavado más completamente sin pérdidas de ácido útil, ya que el agua de lavado puede ser reciclada a operaciones anteriores del proceso sin cargar a estas operaciones demasiado con agua. Finalmente, el agua puede también evaporarse durante la reacción de acidulación y durante la 10 recristalización utilizando el calor de reacción y de disolución.

De acuerdo con el procedimiento del invento, se puede utilizar también ácido sulfúrico caliente, lo cual no es posible cuando el fosfato mineral es acidulado con la inmediata formación de yeso. Utilizando ácido sulfúrico caliente se puede 15 evaporar una cantidad adicional de agua.

De acuerdo con el invento es posible producir soluciones de ácido fosfórico que contengan más de 30% en peso de P_2O_5 , por ejemplo que contengan 40% en peso o incluso más, siendo bajo el 20 contenido en ácido sulfúrico, por ejemplo menor de aproximadamente 1,5% en peso y frecuentemente menor de 1% en peso.

Los cristales de yeso preparados de acuerdo con el procedimiento del invento muestran excelentes características de filtración y tienen un contenido en fosfato menor de 0,3% en peso, 25 calculado como P_2O_5 , que es mucho menor que el contenido en P_2O_5 del yeso preparado de acuerdo con los procedimientos conocidos. En el yeso, el contenido de fluor que procede del fosfato mineral está generalmente por debajo de 0,2% en peso.

Otra ventaja del procedimiento del invento es que necesita 30 sólo 2 a 3 horas para que una determinada porción de fosfato mi-

neral sea convertida en ácido fosfórico y yeso. De acuerdo con los procedimientos conocidos este período de reacción es de 4 a 12 horas.

Se describirá ahora una realización del procedimiento del invento a título de ejemplo, con referencia a los dibujos anejos, en los cuales:

La figura 1 es un esquema de flujo de una instalación para la producción de ácido fosfórico y de yeso de acuerdo con el invento; y

10 La figura 2 es un esquema de flujo modificado.

De acuerdo con el esquema de flujo de la figura 1, fosfato mineral y ácido sulfúrico son alimentados en el reactor de acidulación 1 a través de los conductos 2 y 3 respectivamente. A través de los conductos 4 y 5, fases de ácido fosfórico de otras 15 operaciones del proceso son recicladas al reactor 1.

Si es ventajoso en el proceso ajustar la temperatura en el reactor de acidulación 1 por enfriamiento, preferiblemente por enfriamiento por evaporación, por ejemplo por un sistema de enfriamiento por evaporación súbita, o por insuflación de aire 20 en el líquido, es conveniente efectuar este enfriamiento donde son mezcladas las fases de ácido fosfórico recicladas y el ácido sulfúrico fresco. Esto está ilustrado en la figura 2, donde las fases de ácido fosfórico llevadas a través de los conductos 4 y 5 son mezcladas total o parcialmente con el ácido sulfúrico 25 fresco y son hechas pasar a través de un refrigerador A apropiado antes de ser introducidas en el reactor 1.

Si se desea, el fosfato mineral puede ser humedecido por parte de estas fases de ácido fosfórico antes de ser introducido en el reactor 1. Es deseable un mezclado vigoroso durante esta 30 operación de mojado.



La acidulación en el reactor 1 se lleva a cabo bajo condiciones tales que se forma ácido fosfórico y hemihidrato de sulfato de calcio. El efluente del reactor 1 que contiene el ácido fosfórico y hemihidrato de sulfato de calcio, es hecho pasar a través del conducto 6 a un aparato separador 7, por ejemplo un filtro, tal como un filtro de cinta continua. Se conoce que dichos filtros producen la primera parte del filtrado en forma de filtrado de ácido fosfórico todavía no completamente puro, debido al arrastre de material insoluble a través de la tela de filtro antes de la formación de la torta sobre la misma. Esta fracción de filtrado denominada "turbia" es reciclada al reactor 1 a través del conducto 5. Como una segunda fracción de filtrado se obtiene el ácido fosfórico deseado como un producto, cuya concentración puede ser controlada por medio de control de la reacción de acidulación. Este producto de ácido fosfórico es retirado del filtro a través del conducto 8. Entonces los cristales de hemihidrato de sulfato de calcio, desde los cuales se ha separado ya la mayor parte de la fase de ácido fosfórico, son lavados con una fase líquida que procede parcialmente de la operación de recristalización, en el proceso que se describe en lo que antecede, cuya fase líquida es añadida a través del conducto 9.

La composición y la temperatura de este líquido de lavado pueden ser ajustadas añadiendo a través del conducto 14 ácido sulfúrico concentrado fresco al líquido de la operación de recristalización y enfriando la mezcla haciéndola pasar a través de un refrigerador evaporador B tal como se muestra en la figura 2, antes de utilizar la mezcla como líquido de lavado sobre el filtro 7.

Parte del líquido de lavado es retirado del filtro a través



del conducto 4 y es reciclado al reactor de acidulación 1, si se desea después de eliminación de parte de su contenido en agua en un evaporador súbito (A, véase figura 2). La torta de filtro de hemihidrato de sulfato de calcio con líquido adherido es transferida entonces desde el filtro 7 a través del conducto 10 al recipiente de recristalización 11. En este recipiente el hemihidrato de sulfato de calcio es recristalizado para formar cristales de dihidrato de sulfato de calcio (yeso). Los contenidos apropiados en agua y ácido sulfúrico en este recipiente pueden ser mantenidos en el nivel deseado por recirculación de parte del líquido obtenido filtrando los cristales de yeso resultantes a través de los conductos 12 y 13 y añadiendo ácido sulfúrico fresco a través de los conductos 3, 14 y 15, si es necesario. Después que se ha completado la recristalización, la masa que contiene los cristales de yeso es retirada del recipiente 11 a través del conducto 16 y es alimentada al filtro 17.

Parte de la corriente 16 puede ser reciclada al recipiente 11 para asegurar una apropiada alimentación de retorno de cristales de siembra. Desde el filtro 17 parte del filtrado es retirado a través del conducto 12. Este filtrado puede ser reciclado, si se desea, al recipiente de recristalización 11 a través del conducto 12 y/o al filtro 7 a través de los conductos 12 y 9. La fase reciclada al filtro 7 puede ser mezclada con ácido sulfúrico adicional suministrado a través de los conductos 3 y 14. Los cristales de yeso son lavados sobre el filtro 17 con agua añadida a través del conducto 18 y después retirada del filtro por 19. El filtrado de lavado que contiene una pequeña cantidad de ácido sulfúrico es reciclado al recipiente de recristalización a través del conducto 13. Puede ser ventajoso



llevar a cabo un lavado adicional sobre el filtro 17, por ejemplo utilizando el último filtrado obtenido del filtro 17, que es reciclado a través del conducto 20 tal como se indica en la figura 2.

5 Un proceso continuo que se puede llevar a cabo en los aparatos mostrados en las figuras 1 y 2 será ilustrado ahora con más detalle en los siguientes ejemplos sin restringir al invento a las realizaciones allí descritas. Las cantidades indicadas en los ejemplos son las cantidades hechas pasar a través del aparato en una hora.

Ejemplo 1

Utilizando el aparato mostrado en la figura 2, 1.000 kg. de fosfato mineral de Kourigha que contiene 51,2% de CaO y 33,6% de P_2O_5 , y 467 kg. de H_2SO_4 , en forma de ácido sulfúrico al 98%, son añadidos de manera continua a través de los conductos 2 y 3 respectivamente al reactor 1, cuya temperatura es mantenida en aproximadamente 90°C. A través del conducto 5 son reciclados 2.300 kg. de una solución que contiene 40% de ácido fosfórico, calculado como P_2O_5 , y 1% de H_2SO_4 , añadiéndose al reactor 1 a través del conducto 4 1.095 kg. de una solución que contiene 3,3% de ácido fosfórico, calculado como P_2O_5 , y 36,2% de H_2SO_4 . El contenido de agua en el reactor de acidulación es ajustado por evaporación de 166 kg. de H_2O en A. Se forma hemihidrato de sulfato de calcio en el reactor 1, desde el cual se evapora otra porción de 41 kg. de H_2O , y es transportado al filtro 7. Acido fosfórico que tiene un contenido en P_2O_5 de 40% y un contenido en H_2SO_4 de 1%, es retirado del filtro 7 a través del conducto 8 en una cantidad de 821 kg. 1.180 kg. de líquido de reciclación que contiene 15,0% de H_2SO_4 y 2,19% de ácido fosfórico, calculado como P_2O_5 , alimentados a

7 SEP.



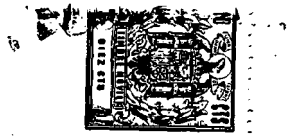
través de los conductos 12 y 9 son mezclados con 448 kg. de H_2SO_4 en forma de un ácido sulfúrico al 98% suministrado a través del conducto 14. Utilizando el calor de mezcla, 200 kg. de H_2O son evaporados en B desde la mezcla antes de que ésta sea
5 utilizada como líquido de lavado a través del conducto 9 sobre el filtro 7.

Después de haber sido lavada, la torta de filtro de los cristales de hemihidrato de sulfato de calcio es retirada del filtro 7 a través del conducto 10 hasta el recipiente 11. Esta
10 contiene 1.252 kg. de $CaSO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$, 583 kg. de agua, 26 kg. de P_2O_5 y 221 kg. de H_2SO_4 .

A través del conducto 12 976 kg. de una solución que contiene 15,0% de H_2SO_4 y 2,19% de ácido fosfórico, calculado como P_2O_5 , son reciclados al recipiente 11 siendo añadidos a través
15 del conducto 13 1.273 kg. de una solución que contiene 0,49% de ácido fosfórico, calculado como P_2O_5 y 3,4% de H_2SO_4 . La temperatura de recristalización era de 70°C. No se suministró ácido sulfúrico fresco. La suspensión de los cristales de yeso, formada en el recipiente 11, desde la que se evapora una por-
20 ción adicional de 125 kg. de H_2O , fué filtrada sobre el filtro 17 y lavada con 1.273 kg. de agua. Desde el filtro 17 se retiraron 1.564 kg. de yeso que contenía 0,15% de P_2O_5 sobre base seca (secado a 60°C) y 20,1% de agua de cristalización. La cantidad de P_2O_5 es muy baja y completamente aceptable considerando
25 el hecho de que el ácido fosfórico producido contiene 40% de P_2O_5 .

Ejemplo 2

Utilizando el mismo procedimiento continuo que en el ejemplo 1 pero con la utilización del aparato mostrado en la figura
30 1, se produce un ácido fosfórico al 47% de la siguiente manera.



1.000 kg. de fosfato mineral que contiene 51,2% de CaO y 33,6% de P_2O_5 , y 733 kg. de H_2SO_4 en forma de ácido sulfúrico al 98%, son alimentados al reactor 1 a través de los conductos 2 y 3 respectivamente. 6.100 kg. de una solución de 47% de P_2O_5 y 1,2% de H_2SO_4 son reciclados a través del conducto 5, y 514 kg. de una solución de 3,5% de P_2O_5 y 25,3% de H_2SO_4 son reciclados a través del conducto 4. A través del conducto 8 se retiran del filtro 7 708 kg. de un ácido fosfórico con 47% de P_2O_5 y 1,2% de H_2SO_4 . El líquido de lavado añadido al filtro a través del conducto 9 consiste en una mezcla de 182 kg. de H_2SO_4 suministrados a través de los conductos 3 y 14, y de 1.435 kg. de una solución de 4% de P_2O_5 y 16% de H_2SO_4 reciclada desde el filtro 17 a través del conducto 12 al conducto 9. Desde el filtro 7 una torta de filtro que contiene 1.247 kg. de hemihidrato de sulfato de calcio es retirada a través del conducto 10 al recipiente 11. Esta torta de filtro contiene además 22 kg. de P_2O_5 y 278 kg. de H_2SO_4 . A través del conducto 12 1.435 kg. de una solución con 4% de P_2O_5 y 16% de H_2SO_4 , y a través del conducto 13 850 kg. de una solución de 2% de P_2O_5 y 8% de H_2SO_4 , son reciclados al recipiente de recristalización 11, cuya temperatura es mantenida en aproximadamente 70°C. Desde el recipiente 11, la suspensión de yeso es alimentada al filtro 17 y es lavada con 890 kg. de agua a través del conducto 18. Desde el filtro 17 se retiran 1.560 kg. de yeso que contiene 0,22% de P_2O_5 sobre base seca (secado a 60°C) y 20,2% de agua de cristalización. La cantidad de P_2O_5 es muy baja considerando el hecho de que el ácido fosfórico producido contiene 47% de P_2O_5 .

Ejemplo 3

Utilizando el procedimiento y el fosfato mineral descritos

-7 SEP.



en el ejemplo 2, se lleva a cabo el siguiente proceso.

1.000 kg. de fosfato mineral y 600 kg. de H_2SO_4 en forma de ácido sulfúrico al 98% son alimentados a través de los conductos 2 y 3 respectivamente al reactor 1, cuya temperatura es mantenida en aproximadamente $90^{\circ}C$. 921 kg. de una solución de 47% de P_2O_5 y 1,2% de H_2SO_4 son reciclados a través del conducto 5 y 1.525 kg. de una solución de 31% de P_2O_5 y 11% de H_2SO_4 son reciclados a través del conducto 4. Del reactor 1 se evaporan 178 kg. de agua. A través del conducto 8 se retiran del filtro 7 676 kg. de un ácido fosfórico con 47% de P_2O_5 y 1,2% de H_2SO_4 . El líquido de lavado añadido al filtro a través del conducto 9 consiste en una mezcla de 281 kg. de H_2SO_4 en forma de ácido sulfúrico al 98%, suministrado a través de los conductos 3 y 14, y de 1.259 kg. de una solución con 9,2% de P_2O_5 y 6,5% de H_2SO_4 reciclada desde el filtro 17 a través del conducto 12 al conducto 9. Desde el filtro 7 una torta de filtro de 2.236 kg. es retirada a través del conducto 10 al recipiente 11. Esta torta de filtro consiste en 1.342 kg. de sustancia sólida, 588 kg. de H_2O , 213 kg. de H_2SO_4 y 93 kg. de H_3PO_4 . A través del conducto 12 2780 kg. de una solución con 9,2% de P_2O_5 y 6,5% de H_2SO_4 , y a través del conducto 13 1.832 kg. de una solución con 5,5% de P_2O_5 y 3,9% de H_2SO_4 son reciclados al recipiente de recristalización 11, cuya temperatura es mantenida en aproximadamente $70^{\circ}C$. Desde el recipiente 11 se evaporan 70 kg. de H_2O . Una suspensión de yeso es alimentada desde el recipiente 11 al filtro 17 y es lavada con 1.832 kg. de H_2O a través del conducto 18. Desde el filtro 17 se retiran 2.750 kg. de una torta de filtro que contiene 1.650 kg. de sustancia sólida. El yeso obtenido contiene 0,19% en peso de P_2O_5 sobre base seca (secado a $60^{\circ}C$).



Ejemplo 4

Utilizando el procedimiento y el fosfato mineral del ejemplo 2 se lleva a cabo el siguiente proceso.

1.000 kg. de fosfato mineral y 416 kg. de H_2SO_4 en forma de ácido sulfúrico al 98% son alimentados a través de los conductos 2 y 3 respectivamente al reactor 1, cuya temperatura es mantenida en aproximadamente $90^{\circ}C$. 574 kg. de una solución con 40% de P_2O_5 y 1% de H_2SO_4 son reciclados a través del conducto 5 y 1.870 kg. de una solución con 21% de P_2O_5 y 22% de H_2SO_4 son reciclados a través del conducto 4. Desde el reactor 1 se evaporan 163 kg. de H_2O . A través del conducto 8 son retirados desde el filtro 7 796 kg. de un ácido fosfórico con 40% de P_2O_5 y 1% de H_2SO_4 . El líquido de lavado añadido al filtro a través del conducto 9 consiste en una mezcla de 466 kg. de H_2SO_4 en forma de un ácido sulfúrico al 98%, suministrado a través de los conductos 3 y 14, y de 1.440 kg. de una solución con 3,5% de P_2O_5 y 21,4% de H_2SO_4 reciclada desde el filtro 17 al conducto 9. Desde el filtro 7 una torta de filtro de 2.284 kg. es retirada a través del conducto 10 al recipiente 11. Esta torta de filtro contiene 1.370 kg. de sustancias sólidas, 502 kg. de H_2O , 378 kg. de H_2SO_4 y 34 kg. de H_3PO_4 . A través del conducto 12 2.598 kg. de una solución con 3,5% de P_2O_5 y 21,4% de H_2SO_4 y a través del conducto 13 1.960 kg. de una solución con 12% de H_2SO_4 y 1,95% de P_2O_5 son reciclados al recipiente de recristalización 11, cuya temperatura es mantenida en aproximadamente $70^{\circ}C$. Desde este recipiente de recristalización se evaporan 95 kg. de H_2O . Una suspensión de yeso es alimentada desde el recipiente 11 al filtro 17 y es lavada con 1.960 kg. de agua a través del conducto 18. Desde el filtro 17 se retira una torta de filtro de 2.750 kg. que contiene 1.650 kg.



de sustancias sólidas. El peso contiene 0,14% en peso de P_2O_5 sobre base seca (secado a 60°C).

5 Esta solicitud que corresponde a la presentada en Gran Bretaña, el día 8 de septiembre de 1.965, bajo el nº 38480/65, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigentes Estatuto sobre Propiedad Industrial.

- N O T A -

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

10 1.- Un procedimiento continuo para la preparación de ácido fosfórico y yeso acidulando fosfato mineral con ácido sulfúrico o con una mezcla de ácido fosfórico y ácido sulfúrico - - para formar una suspensión de cristales de hemihidrato de sulfato de calcio en una solución concentrada de ácido fosfórico, separando los cristales de hemihidrato de dicha solución de ácido fosfórico y retirando dicha solución de ácido fosfórico y convirtiendo los cristales de hemihidrato de sulfato de calcio en cristales de dihidrato de sulfato de calcio (yeso), caracterizado por lavar los cristales de hemihidrato de sulfato de calcio después de la separación de la solución concentrada de ácido fosfórico con un líquido de lavado acuoso con el fin de separar al menos parte del ácido fosfórico que ha permanecido en, y está adherido a, la masa de los cristales de hemihidrato, estando seleccionada la composición y la cantidad de dicho líquido de lavado y la temperatura de manera que se evite - - completa o sustancialmente la transformación del hemihidrato en



- otra forma cristalina y que se haga al líquido que permanece en, y está adherido a, la masa de cristales de hemihidrato después de lavar, un componente apropiado para la solución de recristalización a la que es transferida dicha masa, y por recristali-
- 5 zar los cristales lavados de hemihidrato de sulfato de calcio para formar cristales de yeso en una solución acuosa que contiene de 0 a 20% en peso de ácido fosfórico, calculado como P_2O_5 , y de 2 a 25% en peso de H_2SO_4 , y separar los cristales de yeso obtenidos desde la solución de recristalización.
- 10 2.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el líquido de lavado acuoso tiene una presión de vapor de agua que evita la transformación del hemihidrato en otra forma cristalina a la temperatura de lavado durante la operación de lavado.
- 15 3.- Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 y 2, en el que como líquido de lavado se utiliza parte de las aguas madres, que han sido obtenidas separando el yeso de la solución de recristalización.
- 4.- Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones
- 20 2 y 3, en el que la presión de vapor de agua del líquido de lavado es ajustada por la adición de ácido sulfúrico concentrado.
- 5.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 en el que el líquido obtenido lavando el
- 25 hemihidrato es reciclado al reactor de acidulación.
- 6.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 en el que la solución de recristalización acuosa contiene de 5 a 10% en peso de ácido fosfórico, calculado como P_2O_5 , y de 5 a 15% en peso de H_2SO_4 .
- 30 7.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las



reivindicaciones 1 a 6, en el que cristales de yeso, que han sido preparados previamente, son añadidos a la solución de recristalización como cristales de siembra.

8.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7, en el que los cristales de yeso añadidos son preparados por recristalización separada de parte del hemihidrato.

9.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que la formación de los cristales de yeso en la solución de recristalización es activada haciendo recircular a la solución de recristalización parte de los cristales de yeso obtenidos por una recristalización anterior.

10.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 en el que la temperatura de recristalización es mantenida por debajo de 90°C.

11.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10 en el que la temperatura de recristalización es hecha disminuir gradualmente según avanza la recristalización.

12.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en el que los cristales de yeso formados son lavados en contracorriente con agua y el líquido de lavado resultante es reciclado a la solución de recristalización.

13.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12 en el que el ácido sulfúrico necesitado para la reacción con el fosfato mineral, es parcialmente introducido en el reactor de acidulación y parcialmente en el líquido de lavado para los cristales de hemihidrato, siendo introducido el resto, si es necesario, en la solución



de recristalización.

14.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 13, en el que se utiliza ácido sulfúrico concentrado caliente.

15.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, en el que la temperatura en la reacción de acidulación y/o durante el lavado de los cristales de hemihidrato de sulfato de calcio es controlada mezclando ácido sulfúrico concentrado fresco y una solución acuosa obtenida en una subsiguiente operación del proceso y reciclada, y evaporando agua.

16.- Un procedimiento continuo para la preparación de ácido fosfórico y yeso.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, (representado en los dibujos que se acompañan) y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de veintinueve hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

8 OCT 1966

P. A. Alberto de Elizaburu
Por Fidei

