

331849

P.- 33.149



MEMORIA DESCRIPTIVA
para solicitar
P A T E N T E D E I N V E N C I O N
e n
E S P A Ñ A
por VEINTE años
a nombre de STRUTHERS SCIENTIFIC AND INTERNATIONAL CORPO
RATION, entidad norteamericana, establecida en 630 Fifth
Avenue, Nueva York, N.Y., Estados Unidos de América, por:
" UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE ACIDO FOSFORICO
CONCENTRADO "

Este invento se refiere a mejoras en la prepara-
ción y concentración de ácido fosfórico por el procedimi-
ento húmedo. Más particularmente, el invento se dirige a
la concentración y purificación de ácido fosforico por la
5 cristalización evaporativa de impurezas durante la opera-
ción de concentración y la cristalización controlada de
impurezas enfriando subsiguientemente a la operación de
evaporación.

En el procedimiento húmedo para la preparación
10 de ácido fosfórico a partir de materiales que contienen



fosfato por la reacción de dicho material con ácido sulfúrico, los principales productos son un precipitado de sulfato de calcio (yeso) y ácido fosfórico relativamente diluido. Este ácido fosfórico está saturado no solamente en yeso sino también en otras impurezas indeseables. Estas impurezas tienden a cristalizar más tarde en el procedimiento como partículas cristalinas muy pequeñas.

Ordinariamente, el ácido fosfórico relativamente diluido producido por la reacción inicial con ácido sulfúrico es liberado por filtración o por centrifugación del yeso cristalizado y después es concentrado por evaporación del agua disolvente a temperaturas elevadas. Durante esta evaporación, el ácido fosfórico resulta sobresaturado con respecto al yeso y a las otras impurezas. Esta sobresaturación es debida a la cantidad disminuida de disolvente y de esta manera la cristalización tiene lugar a la temperatura elevada durante la operación de evaporación. Sin embargo, el ácido fosfórico concentrado caliente permanece sobresaturado con respecto a la temperatura ambiente incluso después de retirarlo de la operación de concentración.

Existen diversos problemas principales implicados en el procedimiento antes descrito. En primer lugar, el sulfato de calcio y otras impurezas que se separan de la operación durante la concentración evaporativa son frecuentemente muy difíciles de separar a causa de que son de tamaño de partículas relativamente pequeño. Así, muy frecuentemente, la separación del sulfato de calcio está acompañada por una gran pérdida de producto de ácido fosfórico concentrado.

Además, cuando el ácido fosfórico concentrado es dejado enfriar hasta cerca de la temperatura ambiente, una



cantidad relativamente grande de material cristalino extremadamente fino tiende a precipitar en forma de un lodo. Este lodo no puede ser separado fácilmente del ácido fosfórico sin pérdida en producto y hace desistir de la utilización subsiguiente del ácido en la preparación de productos tales como fertilizantes. Ordinariamente, el tamaño de partículas de los cristales de impureza que se desarrollan en el ácido concentrado al enfriar nunca pasa de 15 micras y por ello es muy difícil de filtrar o centrifugar desde el ácido fosfórico. Además, ocurre frecuentemente que el lodo de partículas finas requiere de dos a diez días para desarrollarse en el ácido cuando se enfría desde 88 a 93°C hasta la temperatura ambiente.

Por esto, es un objeto del este invento crear un procedimiento mejorado para la preparación de ácido fosfórico concentrado. Un nuevo objeto de este invento es la creación de un procedimiento para la concentración y enfriamiento de ácido fosfórico de procedimiento húmedo en el cual el producto concentrado final no solamente está relativamente exento de lodo en partículas, sino que además no está sobresaturado con respecto a las impurezas presentes a la temperatura ambiente.

En los dibujos que acompañan a esta solicitud, la fig. 1 es una representación del aparato empleado en la cristalización por enfriamiento de ácido fosfórico, y

la fig. 2 es un diagrama esquemático del procedimiento y del aparato empleados en la concentración evaporativa de ácido fosfórico.

Este y otros objetos del invento se logran, en parte, mediante un procedimiento para el enfriamiento controlado de ácido fosfórico concentrado que ha sido preparado por la concentración evaporativa de ácido fosfórico diluido que es pre-



'parado, a su vez, por el procedimiento húmedo de tratar fosfato mineral con ácido sulfúrico para formar sulfato de calcio sólido y ácido fosfórico relativamente diluido. El procedimiento de este invento comprende enfriar el ácido fosfórico relativamente concentrado hasta cerca de la temperatura ambiente constituyendo una masa de ácido concentrado enfriado que contiene una suspensión de cristales de impureza, y una vez se ha constituido la masa, retirar continuamente una corriente circulante relativamente grande desde la masa, añadir a la corriente circulante una porción secundaria de ácido concentrado caliente a enfriar, para formar así una corriente combinada que está por encima de la temperatura de la masa. Esta corriente combinada es enfriada y sobresaturada de esta manera con respecto a los cristales de impureza en un cambiador de calor exterior a la masa. La corriente combinada y enfriada es después nuevamente mezclada con la masa de ácido enfriado de manera que la corriente pasa a través de una suspensión de cristales de impureza y la sobresaturación es reducida en la corriente combinada por precipitación de impurezas sobre los cristales en la suspensión de impurezas existentes. El ácido fosfórico concentrado efluente que ya no está sobresaturado y que contiene cristales de impureza es retirado de la masa a una velocidad sustancialmente igual a la velocidad de alimentación de ácido fosfórico caliente a la corriente circulante.

El ácido fosfórico concentrado es enfriado de manera tal que no se forma inmediatamente precipitado en la solución enfriada. Esto se logra mezclando el ácido fosfórico caliente con ácido previamente enfriado en el que ha sido reducida la sobresaturación por paso sobre un lecho de cristales de impureza. La cantidad de alimentación caliente es siempre pequeña.



en proporción con la cantidad de líquido ya enfriado que es recirculado desde el lecho de cristales de impureza. Así, durante el enfriamiento, la masa del ácido fosfórico nunca resulta altamente sobresaturada y la sobresaturación puede ser reducida gradualmente por paso sobre un lecho de impurezas ya constituido. Esto tiene el efecto de hacer crecer cristales de impureza mucho mayores que los que puede crecer por simple enfriamiento gradual de la masa de ácido fosfórico en depósitos de almacenamiento o reposo. Los cristales de impureza hechos crecer por el procedimiento de este invento pueden tener tamaños de partículas de un mínimo de aproximadamente 40 micras mientras que cuando el ácido caliente es dejado enfriar gradualmente sin recirculación y sin la constitución de un lecho de cristales de impureza, el tamaño de cristales casi nunca pasa de aproximadamente 15 micras y usualmente está distribuido ampliamente en el margen de 2 a 15 micras, y así es muy difícil de manipular y de separar desde el ácido.

Refiriéndose ahora a la fig. 1, un cristalizador por enfriamiento mostrado generalmente en 10 tiene un conducto de entrada 11 que se extiende a través de la parte superior y dentro del cuerpo del cristalizador. El conducto de entrada puede terminar con una sección abocardada 12 cerca de la parte inferior del cristalizador. Un conducto 13 de diámetro relativamente grande se extiende desde la parte superior del cristalizador 10. A través de este conducto 13, la suspensión recirculante de ácido fosfórico y de cristales de impureza es conducida a través del cambiador de calor 14 por medio de la bomba 15. En el cambiador de calor 14, la suspensión es conducida a través de una serie de tubos 16 y vuelve



al cristalizador 10 a través del conducto 11. Nueva alimentación de la operación de concentración de ácido fosfórico que se describiré más tarde es añadida a la corriente recirculante en el conducto 13 a través de la conducción 17 antes de
5 que la corriente recirculante sea conducida a través del cambiador de calor 14. Fluido de refrigeración, preferiblemente agua, es introducido en el espacio 18 alrededor de los tubos 16 en el cambiador de calor 14 a través de la conducción de refrigerante 19. El refrigerante circula en dirección hacia
10 arriba a través del cambiador de calor 14 y es retirado a través de la conducción 20. Con el finde controlar la temperatura en el cambiador de calor 14, una porción del refrigerante es recirculada a través de la conducción 21 y de la bomba 22. Un porción del refrigerante es expulsada a través de la conducción 23 y se suministra refrigerante de nueva aportación
15 a través de la conducción 24. En un procedimiento representativo, el material que penetra por la conducción 17 está a una temperatura entre 70 y 90°C mientras que la temperatura de la masa dentro del cristalizador 10 puede ser mantenida entre
20 65,5 y 76,5°C. El material recirculante en el conducto 13, antes de la introducción de la alimentación de nueva aportación, está a la misma temperatura que el material en el cristalizador 10 y es calentado ligeramente por la introducción de la alimentación caliente. Las condiciones en el cambiador de calor
25 se controlan de manera que el efluente refrigerante que sale del cambiador de calor (conducción 20) tiene una temperatura aproximadamente 5,5°C por debajo de la temperatura de la masa del cristalizador. En operaciones de puesta en marcha, la alimentación es suministrada a través de la conducción 17
30 lo más rápidamente posible para llenar el cristalizador 10 sin



retirar nada de material a través de las conducciones de
efluente 25 y 26 o del conducto 13, sin recurrir al enfria-
miento. Cuando el cristalizador 10 está lleno de material,
comienza la recirculación a través del conducto 13 y se ini-
5 cía el enfriamiento gradualmente para evitar la precipitación
de impurezas sobre la superficie interna de los tubos del
cambiador de calor 16. Cuando la temperatura de la masa en
el cristalizador 10 se aproxima a la temperatura de trabajo,
el enfriamiento a través del cambiador de calor 14 y la adi-
10 ción de material de alimentación caliente de nueva aportación
a través de la conducción 17 son ajustados a las condiciones
antes descritas. De esta manera, se desarrolla en el crista-
lizador 10. Una suspensión de cristales de impureza en el áci-
do fosfórico concentrado.

15 La alimentación moderadamente caliente a la conduc-
ción 17 puede comprender ácido fosfórico concentrado que tiene
una concentración entre 52 y 56 por cien en términos de P_2O_5 .
El material puede estar esencialmente exento de sólidos o
puede contener hasta aproximadamente 30% en volumen (hasta
20 aproximadamente 15% en peso) de sulfato de calcio y otros só-
lidos de impureza formados como resultado de la concentración
previa. Se prefiere, para iniciar apropiadamente el procedi-
miento que el material de alimentación contenga desde 5 a
aproximadamente 30% de material sólido en volumen. Así, ya
25 que tiene lugar una cristalización adicional en el cristali-
zador 10, puede haber hasta por encima de 30% de sólidos en
volumen (aproximadamente 15% en peso) en el cristalizador 10.

El curso principal del material circulante a través
del aparato es como sigue:

30 El material penetra en el cristalizador 10 a través



del conducto 11, atraviesa hacia abajo toda la longitud del conducto a través de la sección abocardada 12 y después hacia arriba por el cuerpo del cristalizador 10 al conducto de recirculación 13. Una pequeña cantidad del material no sobresaturado y enfriado es retirada a través de la conducción 25
5 cerca del fondo del cristalizador 10 o de la conducción 26 en la parte superior del cristalizador 10 para ser conducido a la segunda etapa a través de la conducción 27 pasando por la bomba 28.

10 El material en la conducción 27 que contiene ahora, por ejemplo, aproximadamente 32% de sólidos en volumen, y que está a una temperatura de aproximadamente 71°C, es sometido a una segunda etapa de cristalización por enfriamiento en el cristalizador 30, que trabaja esencialmente de la misma mane-
15 ra que el cristalizador 10 pero a una temperatura aproximadamente 16,5°C más baja. Así, el material de la conducción 27 es introducido en el conducto de recirculación 31 junto con una proporción principal de material recirculado desde el cristalizador 30. La bomba 32 alimenta la mezcla a través del
20 cambiador 33, y la devuelve al cristalizador 30 a través del conducto 34 que se extiende hasta cerca del fondo del cristalizador 30 tal como se muestra en el cristalizador 10. El cambiador de calor 33 tiene también la conducción de alimenta-
25 ción de refrigerante 35, la conducción de expulsión de refrigerante 36, la conducción de recirculación 37 y la bomba 38. Si el cristalizador por enfriamiento 30 trabaja a una temperatura de aproximadamente 54°C, la temperatura mínima del refrigerante efluente, mantenida en el cambiador de calor 33 es aproximadamente de 49°C.

30 En el cristalizador 30, una cantidad secundaria de



material de alimentación es reducida en su temperatura hasta
aproximadamente 54°C y es convertida en no sobresaturada
mientras circula hacia arriba a través de un lecho de cristales
de impureza. Ya que las condiciones en el conducto de
5 circulación 34 son tales que el material es ligeramente sobre-
saturado con respecto a las impurezas y siempre en presencia
de cristales de impureza, hay una tendencia muy pequeña para
la formación de núcleos o para la formación de nuevos cristales,
10 la sobresaturación es reducida gradualmente mientras
el material circula en la dirección hacia arriba a través
del cristalizador 30.

El material efluente es retirado a través de la
conducción 39 la cual, tal como se muestra en unión con el
cristalizador 10, puede consistir en dos conducciones una
15 cerca de la parte superior y la otra cerca de la parte infe-
rior del cristalizador por enfriamiento. Durante el enfria-
miento en el cristalizador 30, los cristales de impureza han
crecido tanto en tamaño como en magnitud total y la propor-
ción de sólidos a líquidos en la conducción 39 es algo más
20 alta que en la conducción 27.

Tal como se muestra en la fig. 1, el procedimiento
se conduce en tres etapas, de manera que el material de la
conducción 39 es conducido a un tercer cristalizador por en-
friamiento 40 donde se repite el procedimiento a una tempera-
25 tura aproximadamente 16,5°C por debajo de la temperatura en
el cristalizador 30. Así, el material de la conducción 39 es
conducido a través de la bomba 41 y es mezclado con una co-
rriente de material no sobresaturado en el conducto 42. La
corriente combinada que tiene una proporción secundaria de
30 alimentación desde la conducción 39, es conducida desde la



bomba 43 al cambiador de calor 44. Se encuentra la misma
disposición básica de bomba circulante 45, de conducción de
circulación 46, de conducción de efluente 47 y de conducción
de alimentación de refrigerante 48 en unión con el cambiador
de calor 44. Con el fin de evitar la cristalización en los
5 tubos del cambiador de calor, la temperatura mínima del re-
frigerante en el cambiador de calor 44 es mantenida en apro-
ximadamente 32°C y se mantiene una temperatura de trabajo
de 38°C dentro del cristalizador 40. Así, el material no sa-
10 turado de la conducción 42 es mezclado con material caliente
de la conducción 39 y la corriente combinada es enfriada has-
ta aproximadamente 38°C en el cambiador de calor 44, resultar
do así sobresaturada. El material sobresaturado es devuelto
al cristalizador 40 a través del conducto 49 y circula en
15 una dirección hacia arriba a través del cristalizador mien-
tras que se reduce la sobresaturación de los cristales ya
presentes. El producto que no está sobresaturado a 38°C es
retirado como una suspensión a través de la conducción 50,
que en la práctica pueden ser dos conducciones de producto
20 en la parte superior y en la parte inferior del cristaliza-
dor 40. En este ejemplo, la concentración media de sólidos
en el cristalizador 40 y en la conducción de efluente 50
está en el margen de 10 a 40% en volumen o de aproximadamente
2 a 20% en peso.

25 El producto de ácido fosfórico concentrado, que
ahora está relativamente exento de impurezas disueltas, pue-
de ser librado entonces de las impurezas cristalinas por
centrifugación o por filtración. Esto se hace posible por el
hecho de que los cristales del producto efluente tienen un
30 margen de tamaño de partículas suficientemente grandes para



permitir una separación eficaz.

El enfriamiento del ácido fosfórico concentrado de acuerdo con el presente invento se puede lograr en una única etapa en que la temperatura de la masa de la suspensión es mantenida en 38°C o menos. Sin embargo, se prefiere llevar a cabo el enfriamiento y la consiguiente precipitación de impurezas en una pluralidad de etapas. Se pueden emplear de 2 a 10 etapas. Se encuentra generalmente que se obtienen excelentes resultados si la cristalización por enfriamiento se lleva a cabo entre 2 y 5 etapas.

La temperatura de la etapa final es algo dependiente de la temperatura ambiente media de la localidad en la que ha de ser preparado el ácido fosfórico. En climas más calientes, se encuentra que temperaturas de la etapa final entre 29,5 y 38°C representan un límite inferior práctico debido a la fácil disponibilidad de agua de refrigeración capaz de obtener esta temperatura final. Sin embargo, cuando está disponible agua más fría para la utilización en el cambiador de calor, se pueden emplear temperaturas más bajas en la etapa final.

Las diferencias de temperatura entre etapas sucesivas puede ser regulada hasta 22°C o más. Sin embargo, se prefiere que la diferencia de temperatura entre etapas no sea mayor de aproximadamente 16,5°C ya que bajo estas condiciones pueden crecer menos cristales y más grandes.

En cada etapa de la operación de enfriamiento la proporción en volumen de alimentación a reciclación puede variar entre aproximadamente 1:25 y aproximadamente 1:150. Esto es, por ejemplo, la cantidad de material que circula en el conducto de salida 1 es de 25 a 150 veces mayor que el

3 OCT. 1958



material de alimentación de nueva aportación introducido en el procedimiento a través de la conducción de alimentación 17. De esta manera, el enfriamiento en el cambiador de calor 14 sobresatura solo muy ligeramente la corriente combinada y se asegura el crecimiento eficaz de cristales relativamente grandes. Una proporción preferida de alimentación a reciclación está en el margen de 1:50 y a 1:125 ya que se obtienen excelentes resultados en este margen.

La temperatura del ácido concentrado caliente enfriado de acuerdo con el procedimiento de este invento puede ser una temperatura inicial desde aproximadamente 54°C hasta aproximadamente 93°C y la elección del número de etapas de enfriamiento y la diferencia de temperaturas entre las etapas dependerá en parte de la temperatura inicial del ácido caliente y de su concentración y contenido en impurezas.

Aunque el procedimiento de enfriamiento de este invento ha sido descrito con respecto a ácido fosfórico concentrado, es igualmente aplicable para enfriar ácido fosfórico diluido y caliente que está sobresaturado de impurezas con respecto a la temperatura ambiente. Así, el procedimiento de enfriamiento de este invento es aplicable a ácido fosfórico que tiene un contenido en P_2O_5 desde aproximadamente 30 hasta aproximadamente 60%

Otra realización de este invento es un procedimiento para la concentración controlada de ácido fosfórico diluido a ácido fosfórico relativamente concentrado seguido por el enfriamiento controlado del ácido tal como se describe anteriormente. En esta realización del invento, el ácido fosfórico diluido caliente es evaporado hasta concentración



más alta bajo condiciones cuidadosamente controladas de manera que se evita durante la operación de concentración la formación de cristales de sulfato de calcio y de impurezas pequeños y difíciles de separar. Cuando el ácido es concentrado a temperaturas elevadas, resulta sobresaturado con respecto a las impurezas y salvo que se adopten operaciones especiales durante el procedimiento evaporativo, los cristales que resultan de suprimir la sobresaturación son extremadamente pequeños y difíciles de separar. Esta realización del invento comprende generalmente concentrar el ácido fosfórico diluido a temperaturas elevadas y bajo un vacío relativamente alto constituyendo una masa de ácido fosfórico caliente relativamente concentrado que contiene una suspensión de cristales de impureza, retirar continuamente de la masa una corriente circulante de ácido fosfórico caliente que contiene los cristales de impureza, añadir a la corriente circulante una porción secundaria de alimentación de ácido fosfórico diluido moderadamente caliente para formar una corriente combinada, calentar la corriente combinada sometiendo a evaporación a la corriente combinada con el fin de separar agua desde la misma y concentrar la corriente combinada hasta aproximadamente la concentración en P_2O_5 de la masa, sobresaturando de esta manera la corriente combinada con respecto al sulfato de calcio y otras impurezas. Esta corriente combinada ahora concentrada es introducida en la masa existente de ácido relativamente concentrado y se mezcla con la masa y pasa de esta manera a través de la suspensión existente de cristales de impureza. De esta manera, se reduce la sobresaturación de la corriente combinada por precipitación de las impurezas sobre los cristales existentes en la suspensión. Esta concentración

23 OCT 1965



evaporativa es conducida en una etapa o en una pluralidad de etapas y el ácido fosfórico caliente y relativamente concentrado es sometido después al procedimiento de enfriamiento descrito anteriormente en relación con la fig. 1.

5 Mediante esta combinación de procedimientos de concentración y de enfriamiento bajo condiciones cuidadosamente controladas, se produce un producto de ácido fosfórico concentrado desde el cual los cristales de impureza son fácilmente separados a causa de su tamaño relativamente grande.

10 Igual que en el procedimiento de enfriamiento antes descrito, la operación de concentración de este invento puede ser conducida en una serie de etapas. Se pueden emplear de una a 10 etapas. Sin embargo, entre 2 y 5 etapas el ácido fosfórico diluido puede ser concentrado hasta de 40 a aproximadamente 60% de P_2O_5 con la producción simultánea de cristales de impureza relativamente grandes y fácilmente separados.

15 Refiriéndose ahora a la figura 2, el cristalizador evaporativo para concentrar ácido fosfórico de acuerdo con este invento tiene una sección de evaporador 101 y una sección de cristalización 102. Un conducto de entrada 103 se extiende dentro de la sección superior o sección de evaporación 101, que está conectada con la sección del cristalizador a través de la tubería central 104 que se extiende hasta cerca de la parte inferior del cristalizador 102. Una suspensión recirculante de ácido fosfórico penetra en la sección del evaporador 101 a través del conducto 103 y se mantiene un nivel de líquido en la sección de evaporador. Manteniendo un vacío por encima del nivel del líquido en la sección del evaporador 101, el agua disolvente es evaporada desde la



suspensión y es separada de la unidad a través del conductor de vapor 105 a un condensador no mostrado. Entonces la suspensión pasa hacia abajo por la tubería central 104 dentro de la sección de cristizador 102 y es recirculada a la sección de evaporador a través del conducto de salida 106. El material hecho circular a través del conducto de salida 106 es combinado con una pequeña porción de alimentación de nueva aportación a través de la conducción 107. Esta alimentación es preparada tratando fosfato mineral con ácido sulfúrico para formar ácido fosfórico relativamente diluido y sulfato de calcio sólido en una unidad de producción no mostrada, y puede tener una composición que varía desde 20 hasta aproximadamente 32% de ácido fosfórico como P_2O_5 y puede contener hasta aproximadamente 10% en peso de cristales de impureza (principalmente de $CaSO_4$). La corriente combinada de alimentación de nueva aportación y de suspensión recirculante es bombeada a través de la bomba 108 al cambiador de calor 109 donde es calentado mientras pasa a través de los tubos 110. Los tubos son calentados por inyección de vapor de agua a través de la conducción 111 y se retira vapor de agua enfriado o condensado del espacio circundante de los tubos a través de la conducción 112. La mezcla calentada de alimentación de nueva aportación y de suspensión reciclada es conducida, tal como se establece anteriormente, a través del conducto de entrada 103 a la sección de evaporación 101 donde pierde agua por evaporación y es enfriada ligeramente por la evaporación y resulta de esta manera sobresaturada con respecto al sulfato de calcio y a las otras impurezas presentes. La suspensión circulante se mueve continuamente hacia abajo a través de la tubería central 104 y se reduce la sobresaturación haciendo circular sobre un lecho constituido de cristales



de impureza en la sección de cristalización 102. Producto con-
centrado es retirado a través de la conducción 113. a una eta-
pa subsiguiente de la concentración evaporativa o al procedi-
miento de la figura 1. Opcionalmente, después de la última eta-
5 pa de concentración evaporativa, la suspensión puede ser cen-
trifugada o filtrada para separar los cristales de impureza.

Sin embargo, se prefiere que después de la última
etapa de concentración evaporativa, el material que circula den-
tro de la conducción 17, fig. 1 contenga cristales de sulfato
10 de calcio o de otras impurezas.

En un trabajo típico de la parte del invento ilustra-
da en la fig. 2 la concentración evaporativa es conducida en
tres etapas. La unidad es abastecida a través de la conducción
107, por ejemplo con material de alimentación que contiene apro-
ximadamente 30% de P_2O_5 a una temperatura de aproximadamente
15 82°C (aunque esta temperatura inicial puede variar entre 54 y
82°C dependiendo del manantial del ácido fosfórico). Después
que la sección de cristalizador 102 es llena de completamente
con la suspensión a concentrar, la proporción de alimentación
20 a través de la conducción 107 y de suspensión reciclada a tra-
vés del conducto 106 es ajustada a una proporción entre 1 a 25
y 1 a 150. La corriente combinada es calentada entonces a una
temperatura de aproximadamente 82°C cuando pasa a través del
cambiador de calor 110 y después pasa al conducto de entrada
25 103. La cantidad de vapor de agua suministrado a través de la
entrada de vapor de agua 111 es ajustada de manera que la dife-
rencia de temperaturas entre el interior y el exterior de los
tubos 110 nunca pasa de aproximadamente 19°C. El agua es hecha
evaporarse desde la suspensión en la sección de evaporador 101
30 manteniendo el espacio de vapor en la parte superior del evapo-



5 tudor en un vacío de aproximadamente 187,5 mm. de H absolutos.
La temperatura en la sección cristalización 102 es mantenida en
aproximadamente 79°C. y el efluente de producto en la conduc-
ción 113 contiene de 36 a 38% de ácido fosfórico. Continuando
la evaporación a ácido fosfórico concentrado de la manera antes
descrita, se evita la formación de cristales de sulfato de cal-
cio de otros cristales de impureza pequeños e indeseables y los
cristales que se forman así son separados más fácilmente del
ácido fosfórico por filtración o por centrifugación. Además,
10 manteniendo una alta proporción de suspensión de reciclación
(que contiene cantidades relativamente grandes de sólidos) a ma-
terial de alimentación de nueva aportación en los tubos del cam-
biador de calor 110, se evita el ensuciamiento de los tubos del
cambiador de calor por deposición de sulfato de calcio durante
15 largos periodos de trabajo.

 Cuando el aparato mostrado en la fig. 2 es la primera
etapa de un procedimiento de concentración evaporativa de múl-
tiples etapas, la segunda etapa puede ser hecha trabajar, por
ejemplo, para producir respectivamente 42 a 48% de solución
20 de ácido fosfórico en la segunda etapa y 52 a 56% de ácido
fosfórico en la tercera etapa. En este caso, la operación de se-
gunda etapa es conducida con un vacío de aproximadamente 112,5
mm de Hg absolutos en la sección de evaporación y una temperatu-
ra entre 79 y 84°C en la sección de cristalización. El material
efluente de la segunda etapa puede contener de 2 a 8% en peso de
25 material cristalino sólido que puede tener un volumen aproximado
de 23 a 20%. La tercera etapa puede ser hecha trabajar entonces
a un vacío de aproximadamente 50 mm de Hg absolutos en la sec-
ción de evaporador y a una temperatura de 79 a 90°C en la sec-
30 ción de cristalización. El efluente de la tercera etapa conten-



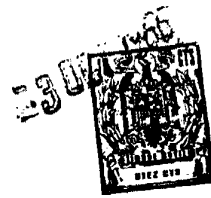
drá entonces de aproximadamente 4 a 15% en peso de cristales de sulfato de calcio que tienen un volumen aproximado desde 5 a 30% y el producto de ácido fosfórico puede estar entre 52 y 56% de P_2O_5 . El sulfato de calcio y otros cristales de impurezas están entonces en el margen de tamaño de partículas de al menos aproximadamente 40 micras comparado con las partículas de cristales mucho más pequeñas y mucho más difíciles de separar, producidas por otros procedimientos evaporativos conocidos en la técnica anterior.

10 Cuando se conduce la concentración evaporativa de acuerdo con el procedimiento de este invento, es deseable que el aumento de temperatura entre el conducto 106 y el conducto de entrada 103 sea controlado en el margen de temperaturas de 1,5 a 2,8°C para una eficacia máxima del trabajo. Así, con el trabajo de la primera etapa, si el material que pasa a través de la bomba 108 tiene una temperatura de 80°C, el material en el conducto de entrada 103 deberá tener una temperatura no superior a 83°C.

20 En la concentración de ácido fosfórico diluido, el ácido diluido es el ácido acuoso que es preparado por el tratamiento de fosfato mineral con ácido sulfúrico u otro ácido mineral y ordinariamente tiene una concentración de 20 a aproximadamente 32% de ácido fosfórico expresada en términos de P_2O_5 .

25 Ordinariamente, el ácido diluido de la operación de preparación está a una temperatura elevada de 54 a 82°C cuando es alimentado a la operación de concentración, pero la temperatura inicial del ácido a concentrar no forma parte del invento.

30 La cantidad inicial de sulfato de calcio y de otros cristales de impurezas en la solución de ácido fosfórico sometida al anterior procedimiento de concentración evaporativa puede



variar desde 0 hasta tanto como 5% o más en peso. Dependien o del tamaño de partículas, estos cristales pueden ocupar hasta aproximadamente 15% del volumen de la solución.

5 El efluente de ácido fosfórico concentrado de la última etapa de concentración y antes del enfriamiento controlado antes descrito, contendrá ordinariamente de 40 a 56% de ácido fosfórico como P_2O_5 (aunque son posibles concentraciones más altas y mas bajas) y contendrá de 2 a aproximadamente 15% en peso (5 a 30% en volumen) de cristales de impureza. La temperatura del producto final depende de la concentración final y del vacío aplicado en la etapa final de concentración. Tal como se ha establecido anteriormente, utilizando ácido diluido de 10 concentración aproximadamente 30% de P_2O_5 y concentrando hasta 52 a 56% en tres etapas, las temperaturas finales del efluente pueden ser ajustadas en el margen de 79 a 90°C. 15

Según se utiliza a lo largo de esta memoria y de las reivindicaciones anejas, la expresión "tratar fosfato mineral con ácido sulfúrico para formar sulfato de calcio sólido y ácido fosfórico relativamente diluido", se refiere a una diversidad de variaciones del procedimiento en las cuales un material que contiene fosfato estratado con ácido sulfúrico. En muchos de estos procedimientos tanto el material que contiene fosfato como el ácido sulfúrico son añadidos a una mezcla ya existente de sulfato de calcio y ácido fosfórico que contiene 20 fosfato de calcio. En otro procedimiento el fosfato de calcio es disuelto primeramente en ácido fosfórico y esta operación de disolución es seguida por tratamiento con ácido sulfúrico. Ilustrativas de las muchas variaciones posibles de estos procedimientos son entre otras las siguientes Patentes USA: 25
30 Re. 19045, 1.667.549, 1.836.672, 1.836.694, 1.944.048, 2.013.917, 2.049.032, 2.233.956, 2.531.977, 2.887.362, 2.897.053, 2.905.535, 3.118.731 y 3.170.861.



El procedimiento de este invento es igualmente aplicable a la preparación de ácido fosfórico por el tratamiento de material que contiene fosfato con ácido nítrico seguido por la cristalización de nitrato de calcio. Este procedimiento alternativo es empleado como una alternativa para el tratamiento de mineral de fosfato con ácido sulfúrico y tiene la ventaja de que el nitrato de calcio producido es un material más útil que el sulfato de calcio producido a partir del tratamiento con ácido sulfúrico.

Esta solicitud que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América, el 4 de octubre de 1.965 nº492:773, se acoge a los beneficios del artº 51 del vigente 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:

1.- Un procedimiento para la preparación de ácido fosfórico concentrado a partir de ácido fosfórico relativamente diluido por evaporación de agua desde dicho ácido diluido a temperaturas elevadas para producir ácido concentrado caliente caracterizado por la mejora que comprende enfriar dicho ácido (a) constituyendo una masa de ácido fosfórico concentrado enfriado y una suspensión de cristales de impureza en ella (b) retirando continuamente una primera corriente principal circulante que comprende ácido enfriado desde dicha masa, (c) añadiendo a dicha corriente circulante una porción secundaria de dicho ácido concentrado caliente para formar una corriente combinada por encima de la temperatura de dicha masa, (d) enfriado y sobresaturando de esta manera dicha corriente combina-



da, (e) haciendo pasar dicha corriente combinada enfriada dentro de dicha masa de manera que dicha corriente combinada de mezcla con dicha masa de solución enfriada y pasa a través de dicha suspensión de cristales de impureza, reduciendo de esta
5 manera la sobresaturación por precipitación de impurezas sobre dicha suspensión de cristales de impureza.

2.- El procedimiento de la reivindicación 1, en el que dicho ácido concentrado caliente contiene desde aproximadamente 40 a aproximadamente 60% en peso de ácido fosfórico, expresado como P_2O_5 .
10

3.- El procedimiento de la reivindicación 2, en el que dicho ácido concentrado caliente está a una temperatura inicial entre 79 y 90°C.

4.- El procedimiento de la reivindicación 3, en el que dicho ácido es enfriado entre 1 y 10 etapas a una temperatura entre 43°C y 29,5°C.
15

5.- El procedimiento de la reivindicación 4, en el que dicho ácido es enfriado en 3 a 5 etapas.

6.- Un procedimiento para la preparación de ácido fosfórico concentrado que comprende : (1) tratar fosfato mineral con ácido sulfúrico para formar sulfato de calcio sólido y ácido fosfórico relativamente diluido, (2) concentrar dicho ácido fosfórico diluido por evaporación de agua desde el mismo a temperaturas elevadas para formar una solución de ácido fosfórico relativamente concentrada y (3) enfriar dicho ácido fosfórico relativamente concentrado hasta cerca de la temperatura ambiente (a) estableciendo una masa de ácido fosfórico concentrado enfriado y una suspensión de cristales de impureza en ella, (b) retirando continuamente una primera corriente principal circulante de solución enfriada desde dicha masa, (c)
20
25
30



añadiendo a dicha corriente circulante una porción secundaria de alimentación moderadamente caliente de la operación (2) para formar una corriente combinada que esta por encima de la temperatura de dicha masa, (d) enfriando y sobresaturando de esta manera dicha corriente combinada (e) haciendo pasar dicha corriente combinada enfriada dentro de dicha masa de manera que dicha corriente combinada se mezcla con dicha masa de solución enfriada y pasa a través de dicha suspensión de cristales de impureza reduciendo de esta manera la sobresaturación por precipitación de impurezas sobre dicha suspensión de cristales de impureza, y(4) retirar ácido fosfórico concentrado efluente no sobresaturado y cristales de impureza desde dicha masa a una velocidad sustancialmente igual a la de dicha porción secundaria de alimentación moderadamente caliente.

7.- Un procedimiento para la preparación de ácido fosfórico concentrado que comprende: (1) tratar fosfato mineral con ácido sulfurico para formar sulfato de calcio sólido y ácido fosfórico relativamente diluido, (2) concentrar dicho ácido fosfórico diluido por evaporación de agua desde el mismo a temperaturas elevadas para formar una solución de ácido fosfórico relativamente concentrada y (3) enfriar dicho ácido fosfórico relativamente concentrado hasta cerca de la temperatura ambiente (a) constituyendo una masa de ácido fosfórico concentrado enfriado y una suspensión de cristales de impureza dentro de ella, (b) retirando continuamente una primera corriente principal circulante de solución enfriada desde dicha masa, (c) añadiendo a dicha corriente circulante una porción secundaria de alimentación moderadamente caliente de la operación (2) para formar una corriente combinada que está por encima de la temperatura de dicha masa, (c) enfriando y sobresaturando de esta



manera dicha corriente combinada, (e) haciendo pasar dicha corriente combinada enfriada dentro de dicha masa de manera que dicha corriente combinada se mezcla con dicha masa de solución enfriada y pasa a través de dicha suspensión de cristales de impureza, reduciendo de esta manera la sobresaturación por precipitación de impurezas sobre dicha suspensión de cristales de impureza, y (4) retirar ácido fosfórico concentrado efluente no sobresaturado y cristales de impureza desde dicha masa a una velocidad sustancialmente igual a la de dicha porción secundaria de alimentación moderadamente caliente, (5) y separar dichos cristales de impureza desde dicho ácido fosfórico concentrado efluente.

8.- Un procedimiento para la preparación de ácido fosfórico concentrado que comprende (1) tratar fosfato mineral con ácido sulfurico para formar sulfato de calcio sólido y ácido fosfórico relativamente diluido, (2) concentrar dicho ácido fosfórico diluido por evaporación de agua desde el mismo a temperaturas elevadas para formar una solución de ácido fosfórico relativamente concentrado, y (3) enfriar dicho ácido fosfórico relativamente concentrado hasta cerca de la temperatura ambiente en una pluralidad de operaciones de enfriamiento comprendiendo cada una de dichas operaciones: (a) constituir una masa de ácido fosfórico concentrado enfriado y una suspensión de cristales de impureza dentro de ella, (b) retirar continuamente una primera corriente principal circulante de solución enfriada desde dicha masa, (c) añadir a dicha corriente circulante una porción secundaria de alimentación moderadamente caliente seleccionada de la operación (2) o de una etapa de enfriamiento previa para formar una corriente combinada que está por encima de la temperatura de dicha masa, (d) enfriar y sobresaturar de esta manera dicha



corriente combinada, (e) hacer pasar dicha corriente combina-
da enfriada dentro de dicha masa de manera que dicha corrien-
te combinada se mezcla con dicha masa de solución enfriada y
pasa a través de dicha suspensión de cristales de impureza,
5 reduciendo de esta manera la sobresaturación por precipitación
de impurezas sobre dicha suspensión de cristales de impureza,
(f) retirar ácido fosfórico concentrado efluente no sobresa-
turado y cristales de impureza desde dicha masa en ca a etapa
a una velocidad sustancialmente igual a la de dicha porción
10 secundaria de alimentación moderadamente caliente.

9.- El procedimiento de la reivindicación 8 en el
que son separados dichos cristales de impureza y dichos ácido
fosfórico concentrado efluente precedente de la última de di-
chas operaciones de enfriamiento.

15 10.- El procedimiento de la reivindicación 9 en el
que dicho ácido fosfórico concentrado contiene de 2 a 15% en
peso de cristales de impureza.

11.- Un procedimiento para la preparación de ácido
fosfórico (1) el tratamiento de dicho mineral con ácido, (2;
20 la separación de las sales de ácido formadas como resultado
de dicho tratamiento, (3) la separación de agua a temperaturas
elevadas para concentrar dicho ácido fosfórico y (4) el enfria-
miento del ácido fosfórico concentrado hasta cerca de la tem-
peratura ambiente causando de esta manera la precipitación
25 de una cantidad secundaria de impurezas desde dicho ácido fos-
fórico concentrado caracterizado por la mejora que comprende
(A) enfriar dicho ácido fosfórico relativamente concentrado
hasta cerca de la temperatura ambiente en una pluralidad de
operaciones de enfriamiento, comprendiendo cada una de dichas
30 operaciones (a) constituir una masa de ácido fosfórico concen-



trado enfriado y una suspensión de cristales de impureza dentro de ella, (b) retirar continuamente una primera corriente principal circulante de solución enfriada desde dicha masa, (c) añadir a dicha corriente circulante una porción secundaria de alimentación moderadamente caliente seleccionada de la operación (2) o de una etapa de enfriamiento previa para formar una corriente combinada que está por encima de la temperatura de dicha masa, (d) enfriar y sobresaturar de esta manera dicha corriente combinada, (e) hacer pasar dicha corriente combinada enfriada dentro de dicha masa de manera que dicha corriente combinada se mezcla con dicha masa de solución enfriada y pasa a través de dicha suspensión de cristales de impureza, reduciendo de esta manera la sobresaturación por precipitación de impurezas sobre dicha suspensión de cristales de impureza, (f) retirar ácido fosfórico concentrado efluyente nosobresaturado y cristales de impureza desde dicha masa en cada etapa a una velocidad sustancialmente igual a la de dicha porción secundaria de alimentación moderadamente caliente.

12.- Un procedimiento para la preparación de ácido fosfórico relativamente concentrado a partir de ácido fosfórico relativamente diluido que comprende: (1) concentrar dicho ácido fosfórico diluido a temperaturas elevadas (a) constituyendo una primera masa de ácido fosfórico caliente relativamente concentrado y una primera suspensión de cristales de impureza dentro de ella, (b) retirando continuamente desde dicha primera masa una primera corriente principal circulante de ácido fosfórico caliente que contiene cristales de impureza (c) añadiendo a dicha primera corriente circulante una porción secundaria de alimentación diluida que comprende ácido fosfórico más diluido que en dicha masa para formar una primera corriente combinada,



(d) calentando dicha primera corriente combinada (e) sometien-
do a dicha primera corriente combinada a evaporación de dicha
primera masa sobresaturando de esta manera dicha primera co-
rriente combinada con respecto a las impurezas, (f) haciendo
5 pasar dicha primera corriente combinada de la operación (1)
(c) dentro de dicha primera masa de manera que dicha primera
corriente combinada se mezcla con dicha primera masa y pasa a
través de dicha primera suspensión de cristales de impureza,
reduciendo de esta manera la sobresaturación por precipitación
10 de impurezas sobre dicha primera suspensión de cristales de
impureza (2) retirar ácido fosfórico concentrado efluente no
sobresaturado, caliente y cristales de impureza desde dicha
primera masa a una velocidad sustancialmente igual a la de di-
cha porción secundaria de alimentación diluida, (3) enfriar
15 dicho ácido fosfórico concentrado no sobresaturado caliente
de la operación (2) hasta cerca de la temperatura ambiente:
(a) constituyendo una segunda masa de ácido fosforico concentra-
do enfriado y una segunda suspensión de cristales de impureza
dentro de ella, (b) retirando continuamente una segunda corrien-
20 te principal circulante de solución enfriada desde dicha segun-
da masa, siendo grande dicha segunda corriente circulante en pro-
porción al material retirado en la operación (2), (c) añadiendo
a dicha segunda corriente circulante el efluente de la opera-
ción (2) para formar una segunda corriente combinada que está
25 por encima de la temperatura de dicha segunda masa, (d) en-
friando y sobresaturando encima de la temperatura de dicha se-
gunda masa, (d) enfriando y sobresaturando de esta manera di-
cha segunda corriente combinada, (e) haciendo pasar dicha segun-
da corriente combinada se mezcla con dicha segunda masa de
30 solución enfriada y pasa a través de dicha segunda suspensión



de cristales de impureza, reduciendo de esta manera la sobresaturación por precipitación de impurezas sobre dicha segunda suspensión de cristales de impureza, y (4) retirar ácido fosfórico concentrado efluente no sobresaturado enrido
5 do y cristales de impureza desde dicha segunda masa.

13.- Un procedimiento para la preparación de ácido fósforico relativamente concentrado a partir de ácido fosfórico relativamente diluido que comprende: (1) concentrar dicho ácido fosfórico diluido a temperaturas elevadas en una pluralidad de operaciones de concentración, comprendiendo cada
10 una de dichas operaciones: (a) constituir una primera masa de ácido fosfórico caliente relativamente concentrado y una primera suspensión de cristales de impureza dentro de ella, (b) retirar continuamente desde dicha primera masa una primera corriente principal circulante de ácido fosfórico ca-
15 liente que contiene cristales de impureza, (c) añadir a dicha primera corriente circulante una porción secundaria de alimentación diluida que comprende ácido fosfórico más diluido que en dicha masa para formar una primera corriente combina-
20 da, (d) calentar dicha primera corriente combinada, (e) someter a dicha primera corriente combinada a evaporación para concentrar dicha primera corriente combinada hasta la concentración de dicha primera masa, sobresaturando de esta manera dicha primera corriente combinada con respecto a las impurezas
(f) hacer pasar dicha primera corriente combinada de la operac-
25 ión (1) (c) dentro de dicha primera masa de manera que dicha primera corriente combinada se mezcla con dicha primera masa y pasa a través de dicha primera suspensión de cristales de impurezas, reduciendo de esta manera la sobresaturación por precipitación de impurezas sobre dicha primera sus-
30 pensión de cristales de impureza, (g) retirar ácidos fosfóri-



co concentrado efluente no sobresaturado caliente y cris-
tales de impureza desde dicha primera masa a una velocidad
sustancialmente igual a la de dicha porción secundaria de
alimentación diluida, (2) enfriar dicho ácido fosfórico con-
5 centrado no sobresaturado calientes desde la última de di-
chas operaciones de concentración hasta cerca de la tempera-
tura ambiente (a) constituyendo una segunda masa de ácido
fósforico concentrado enfriado y una segunda suspensión de
cristales de impureza dentro de ella, (b) retirando conti-
10 nuamente una segunda corriente principal circulante de solu-
ción enfriada desde dicha segunda masa, siendo grande dicha
segunda corriente circulante en proporción con el material
retirado en la última de dichas operaciones de concentración,
(c) añadiendo a dicha segunda corriente circulante el efluen-
15 te de la última de dichas operaciones de concentración para
formar una segunda corriente combinada por encima de la tem-
peratura de dicha segunda masa (d) enfriando y sobresaturan-
do de esta manera dicha segunda corriente combinada, (e) ha-
ciendo pasar dicha segunda corriente combinada enfriada den-
20 tro de dicha masa de manera que dicha segunda corriente com-
binada se mezcla con dicha segunda masa de solución enfriada
y pasa a través de dicha segunda suspensión de cristales de
impureza, reduciendo de esta manera la sobresaturación por
precipitación de impurezas sobre dicha segunda suspensión
25 de cristales de impureza y (f) retirando ácido fosfórico
concentrado efluente no sobresaturado enfriado y cristales
de impureza desde dicha segunda masa.

14.- Un procedimiento para la preparación de ácido
fosfórico relativamente concentrado a partir de ácido fosfó-
30 rico relativamente diluido que comprende : (1) concentrar



dicho ácido fosfórico diluido a temperaturas elevadas en una pluralidad de operaciones de concentración, comprendiendo cada una de dichas operaciones (a) constituir una primera masa de ácido fosfórico caliente relativamente concentrado y una primera suspensión de cristales de impureza dentro
5 de ella, (b) retirar continuamente desde dicha primera masa una primera corriente principal circulante de ácido fosfórico caliente que contiene cristales de impureza, (c) añadir a dicha primera corriente circulante una porción secundaria
10 de alimentación diluida que comprende ácido fosfórico más diluido que en dicha masa para formar una primera corriente combinada, (d) calentar dicha primera corriente combinada, (e) someter a dicha primera corriente combinada a evaporación para concentrar dicha primera corriente combinada hasta
15 la concentración de dicha primera masa, sobresaturando de esta manera dicha primera corriente combinada con respecto a las impurezas, (f) hacer pasar dicha primera corriente combinada de la operación (1) (c) dentro de dicha primera
20 masa de manera que dicha primera corriente combinada se mezcla con dicha primera masa y pasa a través de dicha primera suspensión de cristales de impureza, reduciendo de esta manera la sobresaturación por precipitación de impurezas sobre dicha primera suspensión de cristales de impureza. (g) retirar ácido fosfórico concentrado efluente no sobresaturado
25 caliente y cristales de impureza desde dicha primera masa a una velocidad sustancialmente igual a la de dicha porción secundaria de alimentación diluida, (2) enfriar dicho ácido fosfórico concentrado no sobresaturado caliente de la última de dichas operaciones de concentración hasta cerca de la
30 temperatura ambiente en una pluralidad de operaciones de en



friamiento, comprendiendo cada una de dichas operaciones:
(a) constituir una segunda masa de ácido fosfórico concen-
trado enfriado y una segunda suspensión de cristales de
impureza dentro de ella, (b) retirar continuamente una
5 segunda corriente principal circulante de solución enfria-
da desde dicha segunda masa, siendo grande dicha segunda co-
rriente circulante en proporción al material retirado en
la última de dichas operaciones de concentración; (c) aña-
dir a dicha segunda corriente circulante el efluente de la
10 última de dichas operaciones de concentración para formar
una segunda corriente combinada que está por encima de la
temperatura de dicha segunda masa, (d) enfriar y sobresa-
turar de esta manera dicha segunda corriente combinada, (e)
hacer pasar dicha segunda corriente combinada enfriada de-
15 tro de dicha segunda masa de manera que la segunda corrien-
te combinada se mezcla con dicha segunda masa de solución
enfriada y pasa a través de dicha segunda suspensión de
cristales de impureza, reduciendo de esta manera la sobre-
saturación por precipitación de impurezas sobre dicha se-
20 gunda suspensión de cristales de impureza y (f) retirar áci-
do fosfórico concentrado efluente no sobresaturado enfria-
do y cristales de impureza desde dicha segunda masa, y (3)
separar dichos cristales de impureza desde dicho efluente
de ácido enfriado en la última de dichas operaciones de en-
25 friamiento.

15.- Un procedimiento para la preparación de á-
cido fosfórico concentrado.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que an-
tecede, representado en los dibujos que se acompañan y con
30 los fines que se han especificado.



Esta Memoria consta de treintauna hojas es-
critas a máquina por una sola cara.

Madrid, 23 OCT. 1966

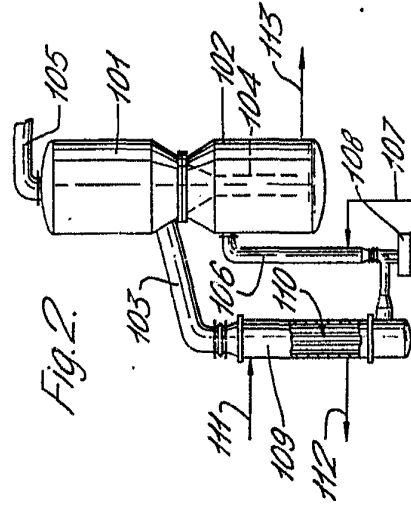
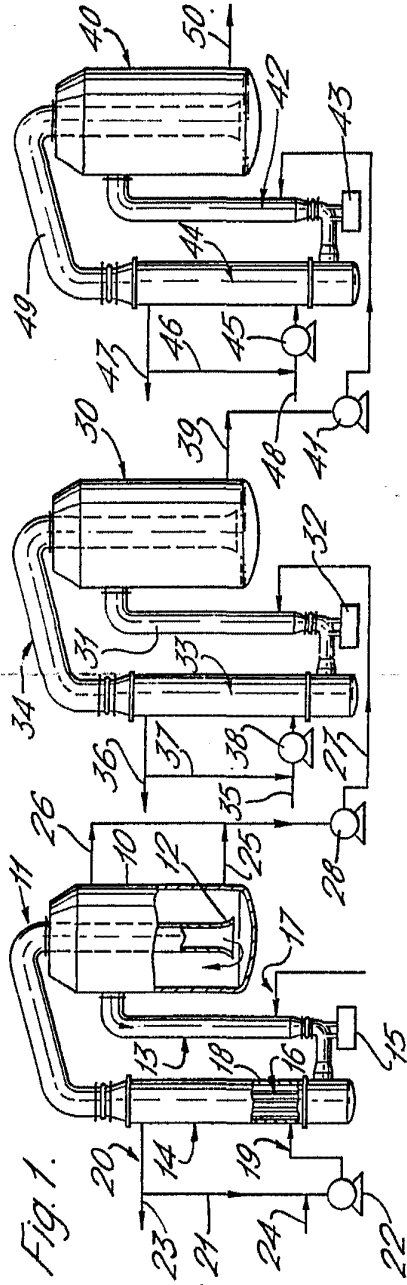
P.A.

Alonso de Madrid
Escritor

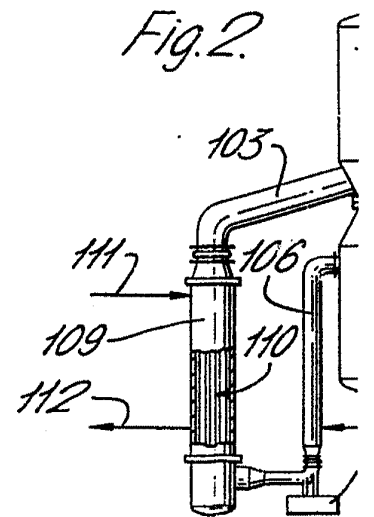
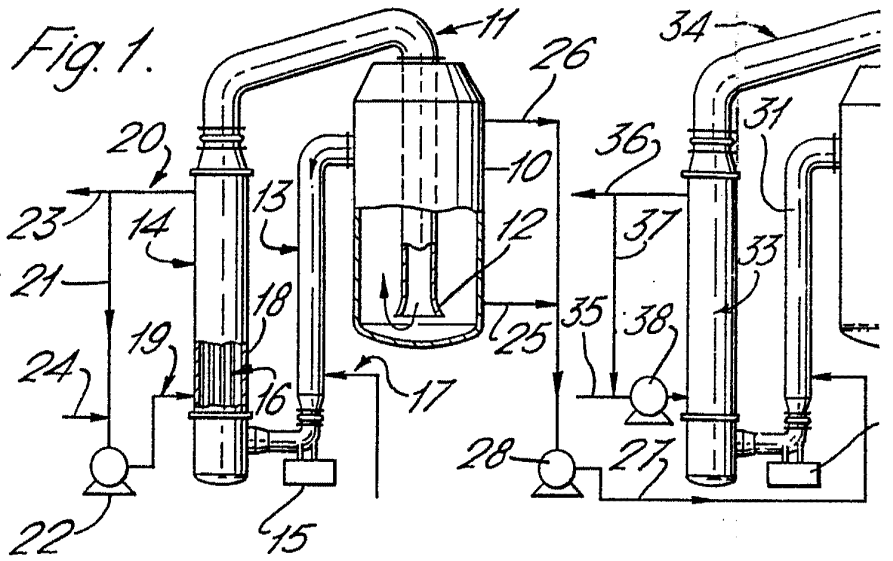
TRR/.



ESU



Handwritten signature or name.





36

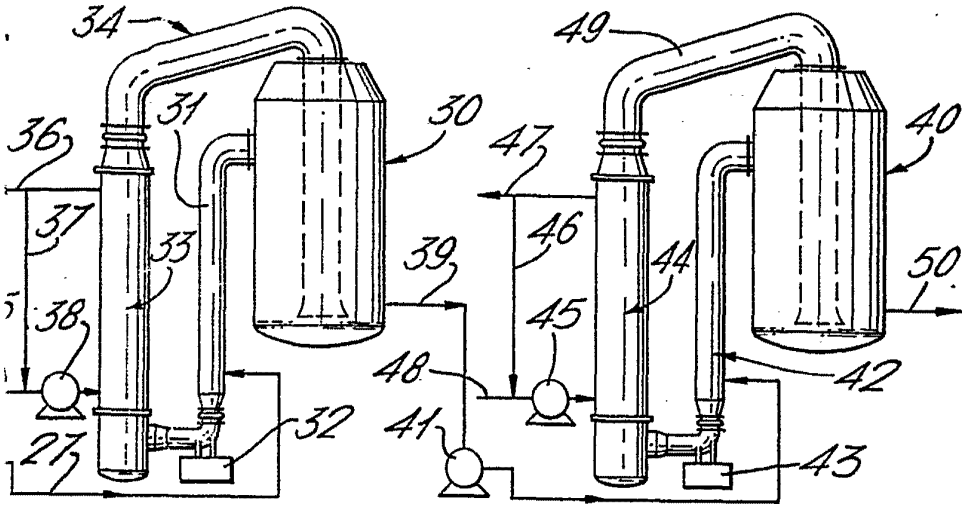
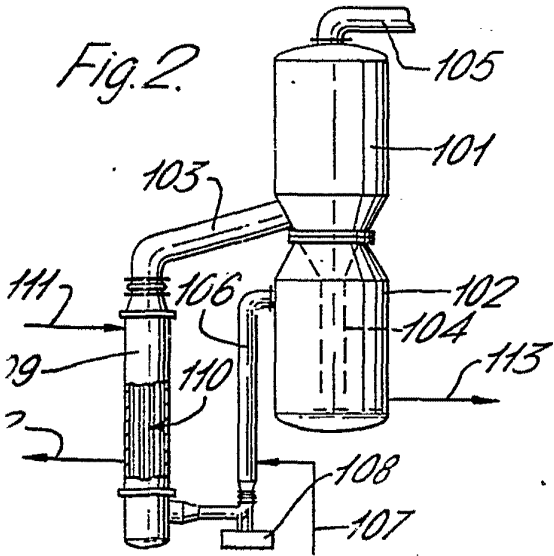


Fig. 2.



Handwritten signature or initials.