

346854

P - 36.740

Case Sp-1715

Memoria descriptiva

41 2: 1968



para solicitar PATENTE DE INVENCION

por 20 años

a nombre de DORR-OLIVER INCORPORATED

entidad / ~~de responsabilidad~~ norteamericana

con domicilio en 77 Havemeyer Lane, Stamford, Connecticut,
Estados Unidos de América,

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE ACIDO FOSFORI-
CO" (Clase Internacional CO1b)

4.1.1968

- 1. -



Este invento se refiere a mejoras en el procedimiento de producir ácido fosfórico por la acidificación de fosfato mineral con ácido sulfúrico y, más particularmente, a un procedimiento para producir un ácido de alta concentración en que el sulfato de calcio es precipitado en forma del semi-hidrato en una forma fácilmente filtrable.

La producción de ácido fosfórico por la acidificación de fosfato mineral con ácido sulfúrico es un procedimiento industrial bien conocido.

Generalmente, el fosfato mineral molido es tratado con ácido sulfúrico, para producir sulfato de calcio sólido en un líquido de ácido fosfórico. Como, en la mayor parte de los casos, el sulfato de calcio debe ser separado del líquido, es esencial controlar las condiciones de reacción de manera que el sulfato de calcio precipitado se encuentre en una forma susceptible de separación. Dependiendo de las condiciones mantenidas durante la operación de digestión, el sulfato de calcio puede ser precipitado en forma del dihidrato $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, semihidrato $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$, ó anhidrita CaSO_4 .

Hasta ahora, la práctica ha consistido generalmente en mantener condiciones tales que solo se forme el dihidrato a causa de la relativa facilidad de filtrar y lavar el precipitado a partir del ácido resultante. Sin embargo, como el yeso es estable solo en ácido relativamente débil, la concentración del ácido fosfórico producido no podría pasar de 32% de P_2O_5 sin encontrarse con serias o graves dificultades de trabajo.

Con la demanda creciente de ácidos de mayor con-



centración por parte de los fabricantes de fertilizantes, se han efectuado intentos de desarrollar procedimientos en los que el sulfato de calcio es precipitado en forma del semi-hidrato permitiendo de esta manera la producción de un ácido que tenga un contenido de P_2O_5 tan alto como aproximadamente 50%.

Sin embargo, ninguno de estos intentos anteriores ha encontrado amplia aceptación comercial, principalmente a causa de las dificultades experimentadas con la filtración del sulfato de calcio semihidratado. Se encontró que el sulfato de calcio semihidratado así producido no solo exhibía una mala velocidad de filtración sino que también los cristales de semihidrato cegaban la tela de filtración, dando como resultado eventualmente la interrupción o parada completa de la operación de filtración.

Así, el presente invento se dirige a un procedimiento para producir ácido fosfórico de alta concentración al mismo tiempo que también se producen cristales de semihidrato fácilmente filtrables.

De acuerdo con un aspecto del invento, se crea un procedimiento de producir ácido fosfórico de alta concentración en que el fosfato mineral es acidulado inicialmente con ácido concentrado que contiene un defícil de ácido sulfúrico, formando de esta manera una suspensión de sulfato de calcio semihidratado suspendido en ácido fosfórico, y que contiene fosfato monocálcico disuelto; después de esto, la suspensión resultante es sometida a ulterior acidificación adicional en una subsiguiente zona que contiene iones sulfato en exceso con relación a



la cantidad estequiométricamente suficiente para precipitar todo el calcio disponible en forma de sulfato de calcio en una forma fácilmente filtrable, y ácido fosfórico que tiene el deseado contenido de P_2O_5 .

5 En un caso, se encontró que se obtenían velocidades de filtración mejoradas cuando el fosfato mineral era acidificado inicialmente en una primera zona que contenía una cantidad de ácido sulfúrico tal que en la suspensión resultante se encontraba en solución de aproximadamente 1% a aproximadamente 4,5% en peso de exceso de
10 calcio, referido en forma de CaO .

 Después de esto, la suspensión fué transferida a una segunda zona de acidulación a la que se añadió una cantidad en exceso de ácido sulfúrico de manera que la
15 concentración de sulfato en dicha zona estaba entre aproximadamente 3% y aproximadamente 6% en peso.

 En ambas zonas, la temperatura fué mantenida en el margen apropiado para asegurar la formación del semihidrato. Así, por ejemplo, cuando se acidificó mineral
20 con ácido fosfórico que tiene un contenido de P_2O_5 en el margen de aproximadamente 37% a 45% en peso, se encontró que la temperatura óptima estaba en el margen entre aproximadamente 80 y 95°C.

 En otro aspecto del invento, se crea un procedimiento de producir ácido de alta concentración y yeso,
25 en que el fosfato mineral es acidulado inicialmente con una suspensión que contiene sulfato de calcio semihidratado, ácido fosfórico que tiene un contenido de P_2O_5 entre aproximadamente 37% y 45% en peso y ácido sulfúrico,
30 resultando preferiblemente la suspensión de una reacción



de acidificación anterior en cantidades insuficientes para la reacción estequiométrica con el calcio disponible en dicho mineral, pero suficientes para formar sulfato de calcio semihidratado suspendido en ácido fosfórico y que
5 contiene fosfato monocálcico disuelto; someter la suspensión así formada a acidificación adicional en una zona subsiguiente que contiene iones sulfato en exceso con relación a la cantidad suficiente para precipitar sustancialmente todo el fosfato monocálcico en forma de sulfato de
10 calcio semihidratado y para producir ácido fosfórico que tiene el deseado contenido de P_2O_5 ; separar el ácido así producido del precipitado de semihidrato, volver a suspender el semihidrato separado en ácido diluido para recristalizar el semihidrato de sulfato de calcio en forma de
15 yeso, y separar el yeso así formado con suficiente lavado para recuperar el P_2O_5 asociado con el mismo.

Con el fin de que se pueda comprender claramente y llevar fácilmente a efecto el invento, se describirá ahora, a título de ejemplo, con referencia a los dibujos anejos en que la figura 1 es un organigrama de la
20 realización preferida para llevar a cabo el procedimiento del invento. La figura 2 es una forma modificada del mismo, que muestra el tratamiento adicional del ácido fosfórico recuperado.

25 Refiriéndose ahora a los dibujos, y particularmente a la figura 1, se observará que en la realización preferida el organigrama comprende:

a) una primera zona o compartimento de acidificación
30 en que el fosfato mineral es inicialmente acidificado o digerido con ácido concentrado a temperaturas



suficientemente altas para formar una suspensión de sulfato de calcio semihidratado suspendido en ácido fosfórico, y que contiene fosfato monocálcico.

b) Una segunda zona o compartimento de acidificación 20 en que el CaO disuelto en el compartimento 10 es precipitado por la reacción con ácido sulfúrico en presencia de una concentración suficiente de iones sulfato en exceso para favorecer la aglomeración de los cristales de semihidrato, con lo que el nuevo semihidrato precipitado por la reacción del ácido sulfúrico y el CaO disuelto aglutina a los pequeños cristales individuales de semihidrato en forma de grandes aglomerados.

c) una etapa de filtración 30 para separar el semihidrato del ácido fosfórico así producido,

d) una zona o compartimento de cristalización 40 en que la torta de filtro de semihidrato procedente del filtro 30 es suspendida de nuevo y recristalizada en la forma de yeso y

e) una etapa final de filtración 50 para separar y lavar el yeso así convertido para la recuperación de P_2O_5 .

Aunque se han mostrado compartimentos individuales para las zonas 10, 20 y 40, se ha de sobreentender que, en la realización preferida, cada zona puede comprender una serie de depósitos de reacción conectados entre sí, teniendo cada uno de ellos medios de agitación y medios de bomba apropiados.

Con más detalles, el fosfato mineral molido que tiene un tamaño de partículas desde aproximadamente menos de 841 micras a aproximadamente menos de 210 micras, de-



pendiendo del origen del mineral, es alimentado continuamente a la zona 10 por la conducción 12 en que es acidificado por una mezcla de ácido fosfórico concentrado y ácido sulfúrico, preferiblemente el ácido de la suspensión
5 reciclada desde la zona 20 por la conducción 14. Tal como se muestra, la suspensión que contiene el ácido es enfriada antes de su introducción en la zona 10, por ejemplo en el refrigerador 16, que se describirá seguidamente de manera más completa.

10 La concentración del ácido fosfórico introducido en la zona 10 se encuentra en el margen entre aproximadamente 37% y 45% en peso P_2O_5 mientras que la concentración o la cantidad del ácido sulfúrico es controlada para
15 mantener en dicha zona un déficit de iones sulfato, expresado como CaO en exceso en solución, preferiblemente en el margen entre aproximadamente 1% y aproximadamente 4,5% en peso.

En la zona 10, las condiciones de reacción se mantienen de manera que el fosfato mineral sea digerido
20 inicialmente para producir una suspensión de sulfato de calcio semihidratado suspendido en ácido fosfórico y que contiene fosfato monocálcico.

La suspensión resultante es transferida por la conducción 22 a la zona 20 junto con suficiente cantidad
25 de ácido sulfúrico por la conducción 24 para precipitar todo el calcio remanente en forma de sulfato de calcio semihidratado y para producir un ácido fosfórico que tiene un contenido de P_2O_5 entre aproximadamente 37% y 45%
en peso. La cantidad de ácido sulfúrico añadido a la zona
30 20 deberá ser suficiente para mantener la concentración



total de sulfato en la zona 20 dentro del margen entre aproximadamente 3% y aproximadamente 6%, expresado en forma de SO_4 , dependiendo del tipo de mineral que está siendo tratado.

5. Se cree que la presencia de suficientes iones sulfato actúa esencialmente como un agente floculante para agrupar a los cristales existentes de sulfato de calcio semihidratado en forma de grupos suficientemente compactos para que el semihidrato que precipita normalmente pueda actuar aglutinándolos firmemente entre ellos en forma de una estructura o aglomerado cristalino compuesto. Estos aglomerados se filtran y lavan mucho mejor que los cristales individuales.

Además, para asegurar la precipitación del sulfato de calcio en forma del semihidrato la temperatura de la masa de reacción debe ser mantenida dentro de un cierto margen. De acuerdo con este invento, la temperatura de la suspensión, tanto en la zona 10 como en la 20, es mantenida en un valor superior a $80^{\circ}C$ pero no superior a $110^{\circ}C$, y preferiblemente en el margen entre aproximadamente 80 y $95^{\circ}C$, haciendo circular de manera continua una porción de la suspensión producida en la zona 20 hacia el refrigerador 16, que es preferiblemente un refrigerador del tipo de vacío; provisto de un condensador y un sistema de vacío, que es bien conocido en la técnica.

Desde el refrigerador 16, una porción controlada de la suspensión enfriada es hecha circular de manera continua hacia la zona 10 en que el ácido de la suspensión disuelve al fosfato mineral tal como se ha descrito anteriormente, mientras que la porción remanente de la sus-



pensión enfriada es devuelta por la conducción 18 a la zona 20, manteniendo de esta manera a dicha zona dentro del antedicho margen de temperatura.

La disipación del calor de reacción en exceso procedente de las zonas 10 y 20 se efectúa preferiblemente por enfriamiento con evaporación de la suspensión reciclada desde 20 con una cantidad controlada de la suspensión enfriada que pasa a la zona 10 por la conducción 14, y volviendo el resto a la zona 20 por la conducción 18.- Sin embargo, cada zona puede tener su propio refrigerador y utilizar una bomba separada, para hacer circular la cantidad correcta de suspensión desde 20 a 10. Otro método alternativo consiste en efectuar todo el enfriamiento en la zona 10.

Otra porción de la suspensión resultante, preferiblemente procedente de la zona 20, fluye por la conducción 26 a un puesto de filtración 30, que es preferiblemente un filtro de vacío en que el semihidrato es separado del producto de ácido. El ácido fosfórico concentrado, que tiene una concentración de aproximadamente 38 a 45% de P_2O_5 en peso, es retirado por la conducción 32 y pasa al almacenamiento o al tratamiento ulterior para la corrección de sulfato y la clarificación que se describirán seguidamente.

La torta del filtro 30 es lavada con ácido fosfórico de una concentración de aproximadamente 18% a 25% de P_2O_5 en peso, preferiblemente el ácido filtrado formado en la etapa de filtración 50, y es reciclada por la conducción 34. El filtrado diluido que resulta del lavado del filtro 30, es devuelto al compartimento de acidula-



ción por la conducción 36 y es utilizado preferiblemente para diluir al ácido sulfúrico introducido en la segunda zona de acidulación 20.

La torta de filtro de semihidrato lavada, que
5 procede del filtro 30 por la conducción 38, es preferible-
mente empastada de nuevo, lo que se indica esquemática-
te por la conducción 46, y después de esto es introducida
en la zona de recristalización 40. Tal como se muestra,
la torta de semihidrato procedente del filtro 30 es vuel-
10 ta a empastar con filtrado de ácido fosfórico diluido,
que procede de la sección de filtro 50, y es reciclada por
la conducción 52.

Tal como se ha indicado anteriormente, el reac-
tor de recristalización 40 puede comprender también una
15 serie de reactores individuales provisto cada uno de ellos
con medios de agitación y refrigerador, no mostrados, si-
milares al refrigerador 16 descrito anteriormente.

En la zona, 40, la suspensión es mantenida a una
temperatura en el margen de aproximadamente 50 a 70°C y
20 con concentraciones de ácido apropiadas para convertir el
semihidrato en yeso, el cual es bombeado después de esto
por la conducción 44 a la sección 50 de filtración de
yeso, que preferiblemente también es del tipo de vacío.
Si se desea, se puede añadir ácido sulfúrico adicional a
25 la zona 40, por ejemplo por la conducción 42.

Tal como se ha indicado anteriormente, el fil-
trado inicial obtenido al formar la torta de filtro de
yeso en el filtro 50 es reciculado por la conducción 34
en forma de líquido de lavado al filtro de semihidrato 30,
30 tal como se ha descrito anteriormente. Después de esto,



la torta de yeso es lavada a fondo con agua, introducida por la conducción 56, para recuperar la mayor cantidad económicamente factible del P_2O_5 precipitado con el yeso, y el filtrado así obtenido es utilizado para volver a empastar la torta de filtro de semihidrato en la conducción 38.

La torta de filtro de yeso lavada y deshidratada es recuperada en la conducción 54 y es transportado al desecho o a la recuperación.

10 En algunos casos, puede ser deseable reducir la concentración de iones sulfato de la suspensión que procede de la zona 20 antes de la filtración en el filtro 30. Esto se puede lograr disponiendo una tercera etapa de reacción mostrada aquí por la conducción 28 inmediatamente antes del puesto de filtración 30 a la que se añade una pequeña cantidad de fosfato mineral.

Aunque es posible reducir de esta manera el contenido de sulfato de la suspensión, a menos que se mantenga un estrecho control sobre la cantidad de fosfato mineral añadido en este punto, el contenido de sulfato de la suspensión puede ser reducido en la extensión en que el semihidrato cristalino fino precipite, lo cual reducirá la velocidad de filtración en el filtro 30.

25 Por lo tanto, de acuerdo con este invento, se prefiere reducir el contenido de sulfato añadiendo el fosfato mineral al producto de ácido filtrado y clarificando después el ácido en algún dispositivo separador.

Más particularmente, tal como se muestra en la figura 2, el producto de ácido fosfórico recuperado por la conducción 32 es bombeado al compartimento 60, al que



se añade una cantidad controlada de fosfato mineral por la conducción 62 para reducir el contenido de sulfato del ácido para que esté dentro del margen entre aproximadamente 0,7 y 2,0% en peso. La suspensión resultante es
5 bombeada después de esto por la conducción 64 a un dispositivo separador 66 que puede ser una centrífuga, en el que cualquier cantidad de mineral que no haya reaccionado y/o el sulfato de calcio precipitado son separados y devueltos preferiblemente por la conducción 68 a la zona
10 de acidulación inicial 10 mientras que se recupera ácido fosfórico clarificado de pequeña concentración de ión sulfato, por la conducción 70.

Las condiciones óptimas de trabajo del procedimiento se han dado anteriormente. En general, se deben
15 mantener temperaturas de al menos 80°C en el sistema para precipitar el sulfato de calcio en forma del semihidrato. Sin embargo, tal como es bien conocido en la técnica, las temperaturas requeridas variarán con la concentración del ácido fosfórico utilizado y la máxima temperatura permisible variará con el tiempo en que el semihidrato es mantenido a esta temperatura. Como a altas temperaturas el ácido fosfórico resulta más corrosivo, requiriendo materiales especiales de construcción, se prefiere trabajar en el margen de 80 a 95°C.
20

25 En la zona 10, se prefiere mantener condiciones tales que se mantenga en solución de 1% a 5% de CaO en exceso. Bajo estas condiciones, precipita aproximadamente 50% de sulfato de calcio en la zona 10 y precipita 50% en la zona 20.

30 Por otra parte, se ha encontrado que a menos que



se mantenga en la zona 20 una concentración total de sulfato de aproximadamente 3%, pero preferiblemente de 3% a 6%, no se alcanzan los resultados inesperados antedichos.

5 Se admitirá, sin embargo, que el porcentaje óptimo de concentración de ión sulfato que se ha de mantener en la zona 20 variará dentro del antedicho margen dependiendo del origen geográfico del mineral.

10 Incidentalmente, el exceso de CaO es definido como la cantidad de calcio en solución por encima de la requerida para reaccionar con todos los iones sulfato en solución, y analizado como porcentaje en peso de CaO.

El invento será comprendido mejor por consideración del siguiente ejemplo el cual, sin embargo, no lo limita:

15 Ejemplo.- Una instalación de ácido fosfórico fué hecha funcionar para experimentar el procedimiento. Comprendía cuatro reactores agitados en serie, que tenían capacidades volumétricas de 51223, 38544,6, 39337 y 20 24451,2 m³ respectivamente. Parte de la suspensión procedente del cuarto depósito fué llevada a un filtro a través de un depósito de alimentación de filtro, parte fué reciclada al primer reactor de la serie. El mineral, junto con ácido diluído devuelto desde subsiguientes etapas de la operación, fué alimentado también al primer reactor. 25 Se alimentó H₂SO₄ en el cuarto.

En el siguiente margen de condiciones, se formaron cristales de hemihidrato bien aglomerados y de fácil filtración:



	Velocidad de alimentación	300 a 400 toneladas por día, fosfato mineral del Oeste de los EE.UU. molido hasta un 12% de más de 149 micras.
5	Temperatura del reactor	82-88°C
	Concentración de SO_4 en cuarto /reactor	4% - 5%
	Velocidad de recirculación	1358,4 litros por minuto
	Densidad del producto ácido	1,5 - 1,54
10	Dilución de la pasta en el reactor	aproximadamente 2 partes de líquido/ 1 parte de sólidos

En estas condiciones, aproximadamente el 50 a 60% del sulfato de calcio precipitó en el cuarto reactor o reactor de alto contenido de sulfato.

- 15 Con este mineral, el desarrollo del procedimiento con 3,4% de SO_4 en el cuarto reactor dió como resultado un hemihidrato que era más filtrable. El funcionamiento con 4,5% de SO_4 y velocidades de recirculación sustancialmente mayores condujo a dificultades con revestimiento
- 20 del mineral en los tres primeros reactores.

La presente solicitud, que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América el 8 de Noviembre de 1966 bajo el nº. 592.776, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

25



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 producción de ácido fosfórico por acidificación de fosfato mineral con una mezcla de ácido fosfórico y ácido sulfúrico, en condiciones controladas de temperatura y de concentración de ácido, para obtener una suspensión de sulfato de calcio semihidratado que contiene ácido fosfórico, incluyendo dicho procedimiento las etapas de separar ácido fosfórico producido desde dicho sulfato de calcio semihidratado, caracterizado por acidificar inicialmente, en una primera zona de tratamiento, fosfato mineral con ácido fosfórico concentrado que tiene un contenido de P_2O_5 de 37 a 45% de P_2O_5 en peso, y ácido sulfúrico en cantidades insuficientes para la reacción estequiométrica con el calcio disponible en dicho mineral, pero suficientes para producir una suspensión de sulfato de calcio semihidratado suspendido en ácido fosfórico y que contiene fosfato monocálcico disuelto, acidificar adicionalmente la suspensión así producida en una segunda zona de tratamiento en que la concentración de ión sulfato es superior a la cantidad necesaria para reaccionar estequiométricamente con el calcio disponible, y mantenida en el margen de 3 a 6% en peso para precipitar todo el calcio en forma de sulfato



de calcio semihidratado, y para producir ácido fosfórico que tiene un contenido de P_2O_5 en el margen de 37 a 45% en peso, y separar el ácido así producido del sulfato de calcio semihidratado.

5 2.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado adicionalmente porque la suspensión de la zona de acidificación inicial contiene de 1 a 4,5% en peso de exceso de CaO en solución.

10 3.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, caracterizado adicionalmente porque la temperatura de la suspensión en dichas zonas de acidificación es mantenida en el margen entre aproximadamente 80 y aproximadamente 95°C.

15 4.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 3, caracterizado adicionalmente porque dicha temperatura es mantenida en el antedicho margen sometiendo dicha suspensión a enfriamiento por evaporación y recirculando una porción de la suspensión fría a dicha zona de acidificación inicial y otra porción a dicha segunda
20 zona de acidificación.

25 5.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las precedentes reivindicaciones, caracterizado adicionalmente porque el sulfato de calcio semihidratado así separado es sometido a recristalización en presencia
de un ácido diluido para convertir en yeso el sulfato de calcio semihidratado.

30 6.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5, caracterizado adicionalmente porque el sulfato de calcio semihidratado separado durante la filtración es empastado de nuevo con ácido diluido antes de la



recristalización a la forma de yeso.

7.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 5, caracterizado adicionalmente porque la suspensión de sulfato de calcio semihidratado procedente de dicha segunda acidificación es tratada con fosfato mineral antes de la filtración para descargar la sobresaturación creada en dicha segunda zona.

8.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las precedentes reivindicaciones, caracterizado además porque el ácido producido filtrado es tratado con fosfato mineral para reducir el contenido de sulfato de dicho ácido.

9.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8, caracterizado adicionalmente porque el ácido producido tratado es sometido a tratamiento de clarificación, produciendo de esta manera un ácido clarificado de bajo contenido de sulfato, y un lodo que contiene principalmente sulfato de calcio semihidratado.

10.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9, caracterizado adicionalmente porque el lodo resultante es reciclado a la zona de acidificación inicial para nuevo tratamiento.

11.- Un procedimiento para la producción de ácido fosforico.

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 dieciocho hojas escritas
a máquina por una sola cara.

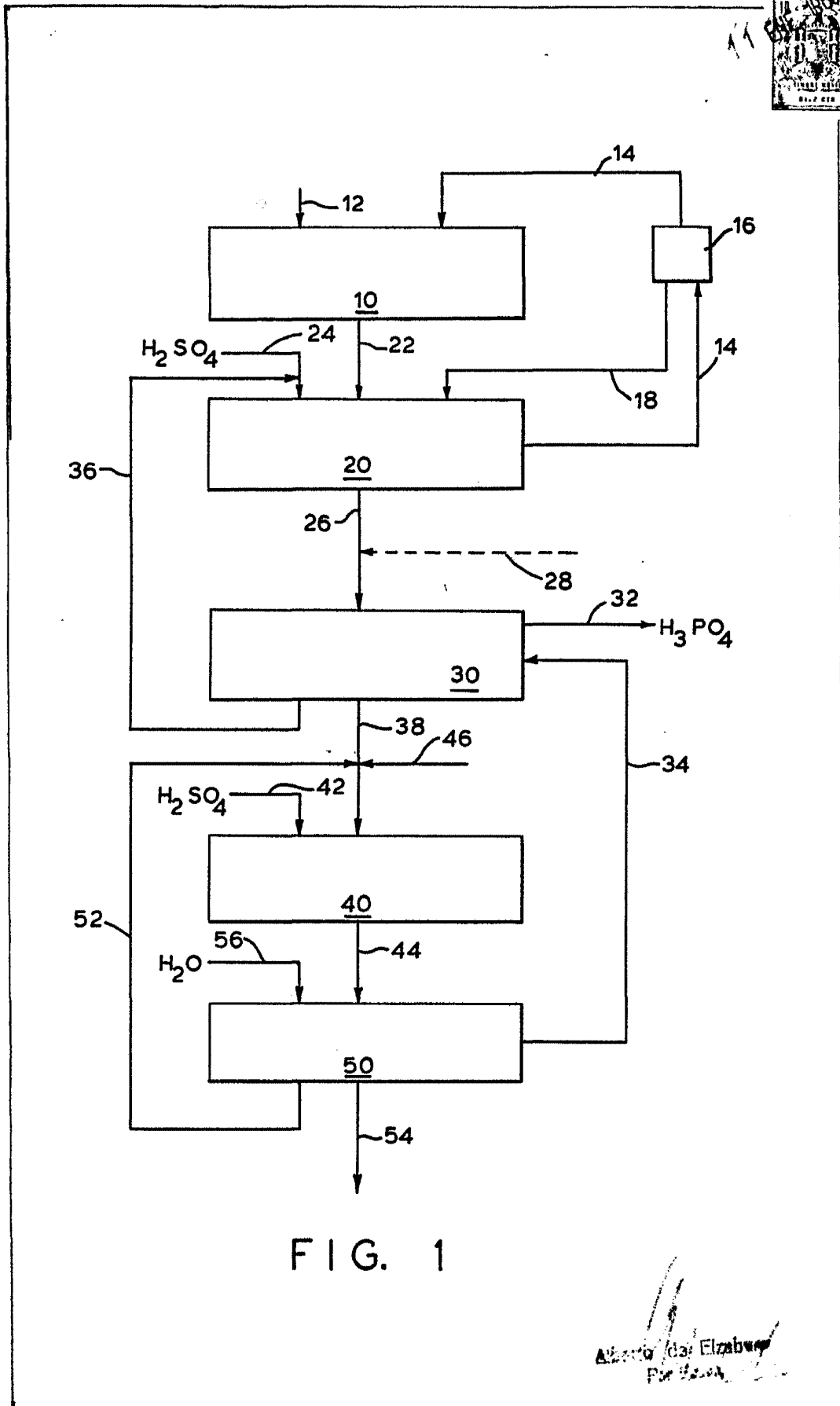
Madrid, 11 ENE. 1968

P. A.

Alberto de Elzaburo
[Handwritten signature]

BPD/.

5.1.1968



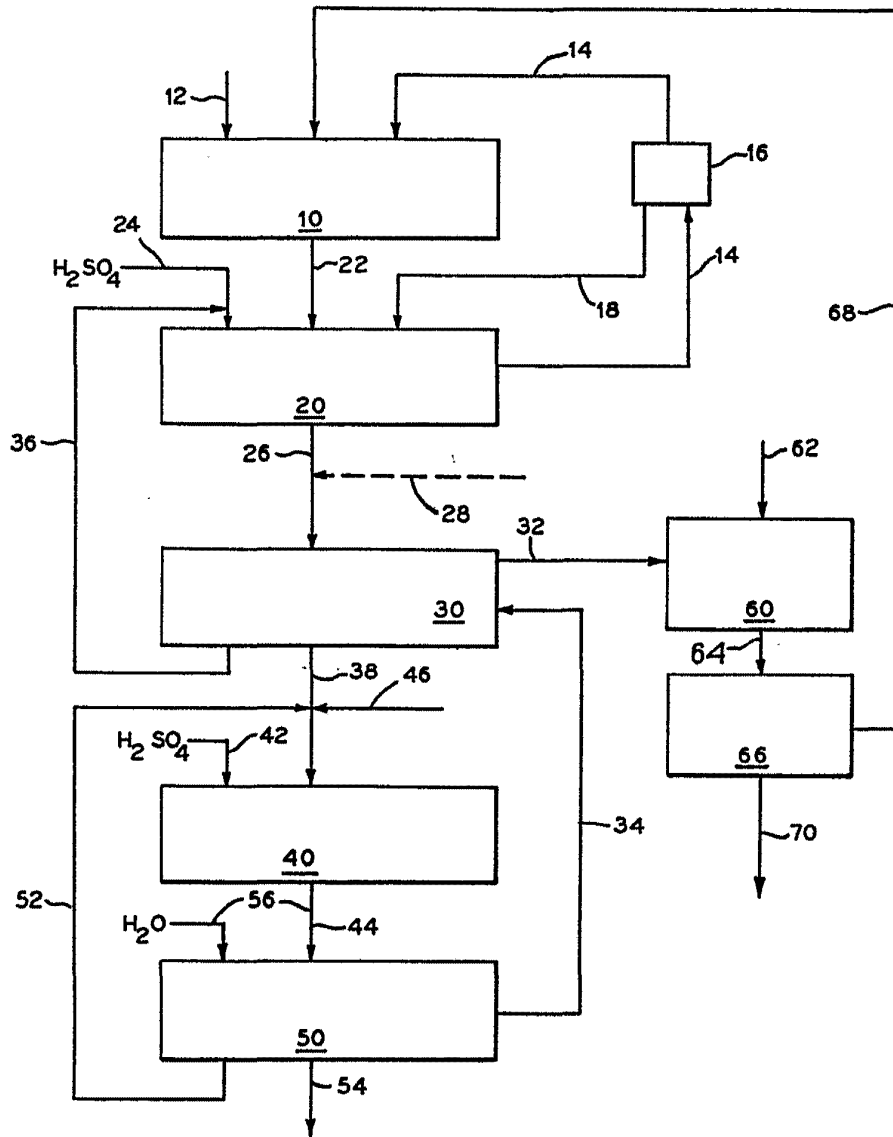


FIG. 2

Alfonso de la Haba
12/1988