

347840

P.- 36.937

MP 103/Sp. Spain
(Div.)

Memoria descriptiva

30 NOV. 1964



para solicitar PATENTE DE INVENCION

por 20 años

a nombre de EDWIN BURTON LOPKER

entidad / de nacionalidad norteamericana

con domicilio en 7-F DuPont Towers East, 5100 DuPont Boulevard, Ft. Lauderdale, Florida, Estados Unidos de América

por: "UNA INSTALACION PARA LA FABRICACION DE ACIDO FOSFORICO" (Clase Internacional CO1b)

28.11.67

- 1 -

**POOR
QUALITY**



80 N

Este invento se refiere a una instalación para la fabricación de ácido fosfórico por el procedimiento húmedo, es decir, mediante la reacción de fosfato mineral con ácido sulfúrico para producir ácido fosfórico y sulfato de calcio.

5

Son bien conocidas las reacciones básicas que tienen lugar en el procedimiento húmedo para la fabricación de ácido fosfórico. Se añade fosfato mineral a una cantidad de ácido fosfórico, usualmente a una suspensión de ácido fosfórico y cristales de sulfato de calcio en el sistema de reactor, y el fosfato mineral es disuelto por parte del ácido fosfórico. Se añade al mismo tiempo ácido sulfúrico y reacciona con el fosfato disuelto para formar ácido fosfórico y sulfato de calcio. El sulfato de calcio cristaliza y es separado del ácido fosfórico por filtración y lavado. El sulfato de calcio cristaliza en forma de yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), bajo las condiciones empleadas en la mayor parte de las operaciones comerciales del procedimiento, y los cristales son lavados hasta quedar esencialmente exentos de ácido fosfórico en el sistema de filtración, utilizando agua, y los líquidos de lavado son devueltos al sistema de reactor.

10

15

20

Se desea, en modificaciones comerciales de este procedimiento, introducir el fosfato mineral y el ácido sulfúrico en el sistema de reactor de una manera y bajo unas condiciones tales que no aparecen en el sistema de reactor concentraciones excesivas de fosfato mineral disuelto, así como para impedir concentraciones excesivas de ácido sulfúrico que no ha reaccionado, en el sistema de reactor. Si una concentración excesiva de ácido sulfúrico entra en

25

30



contacto con el fosfato mineral antes de que éste se disuelva, recubrirá a las partículas de fosfato mineral con sulfato de calcio, e inhibirá nuevos ataques. Esto dá como resultado pérdidas excesivas, debido a que el fosfato mineral sin reaccionar se pierde con el sulfato de calcio.

5

Por otra parte, una concentración excesiva de fosfato mineral disuelto dá como resultado la cristalización de fosfato de calcio, conjuntamente con la cristalización del sulfato de calcio. Esto dá también como resultado pérdida de cantidades de fosfato ya que la cristalización conjunta

10

del fosfato y del sulfato de calcio impide separar por lavado el fosfato del sulfato de calcio en el sistema de filtración y lavado. Además, si se verifica un contacto en el sistema de reactor entre concentraciones excesivas de ácido sulfúrico y fosfato disuelto, el sulfato de calcio re-

15

sultante se forma con tanta rapidez y en una concentración tan alta, que precipita en forma de cristales muy finos, con el resultado de que se afecta desfavorablemente la separación eficaz del ácido fosfórico desde el sulfato de

20

calcio en la operación subsiguiente de filtración. Todavía más, dichas concentraciones excesivas y amplias variaciones en el sistema de reactor originan una formación excesiva de deposiciones sobre las superficies internas del sistema de reactor, dando como resultado la necesidad de parar el

25

sistema a intervalos periodicos, para limpiarlo. Es esencial el control exacto de las condiciones de funcionamiento en el sistema de reactor, ya que la relación de calcio a sulfato en la solución influye en un marcado grado sobre la susceptibilidad o capacidad de filtración de los cristales

30

de sulfato de calcio producidos.

30 NOV



El grado de hidratación, si lo hay, de los cristales de sulfato de calcio formados en el sistema de reactor, depende del nivel de temperatura y del contenido de ácido fosfórico que se mantienen en la suspensión del sistema de reactor. Por ejemplo, a una temperatura de 75 a 80°C y con ácido fosfórico de 32% de P_2O_5 , el sulfato de calcio cristalizará esencialmente en forma de yeso ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$). A una temperatura de 95 a 100°C y con ácido fosfórico de 40% de P_2O_5 , el sulfato de calcio cristalizará esencialmente en forma del hemidrato ($CaSO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$). Existen ciertas limitaciones que se refieren a la selección de temperaturas y concentraciones de ácido fosfórico que se pueden proponer para cualquier sistema de reactor. Por ejemplo, la selección de una temperatura más baja, por ejemplo de 75°C, en combinación con una alta concentración de ácido fosfórico, por ejemplo de 40% de P_2O_5 , daría como resultado, en la mayor parte de los tipos de fosfato mineral, la formación del sulfato de calcio en forma de una mezcla inestable de cristales de yeso y hemidrato, teniendo lugar la hidratación y la formación de torta sobre el filtro cuando se intentase el lavado. En dicho caso, una elevación de la temperatura hasta por ejemplo 95°C produciría esencialmente todo el sulfato de calcio en forma de un hemidrato estable. Inversamente, si la temperatura se mantuviese a 75°C, y la concentración de ácido fosfórico se redujese por ejemplo a 32% de P_2O_5 , esencialmente todo el sulfato de calcio cristalizaría en forma de un yeso estable. Existen otros factores que afectan al tipo de cristales formados en el sistema de reactor, a su crecimiento en el reactor y a su susceptibilidad o capacidad de filtración. Algunos de estos factores



son el contenido de fluor, el contenido de alúmina, el contenido de sílice activa y su relación con el contenido de flúor, etc, describiéndose anteriormente solo los factores principales que se aplican generalmente.

5 La mayor parte de los sistemas de reactor, que están actualmente en funcionamiento comercial, emplean algunos medios de recirculación de una suspensión de ácido flosfórico y cristales de sulfato de calcio, con el fin de hacer mínimas las concentraciones excesivas que han sido indicadas. Generalmente, esta recirculación consiste en una combinación de la denominada "recirculación" producida mediante un agitador en un depósito, más un cierto grado de recirculación real haciendo retornar suspensión del reactor, procedente de una etapa posterior del sistema del reactor, a una etapa anterior.

10

15

Los diversos sistemas comercialmente empleados pueden ser divididos convenientemente en dos grupos. En el primer grupo se pueden situar los sistemas de reactor denominados de "un único depósito", y en el segundo grupo se pueden situar los sistemas de reactor denominados de "múltiples depósitos" o "múltiples compartimentos".

20

En uno de los sistemas de "un único depósito", se utiliza un depósito grande provisto con hasta 10 agitadores. El fosfato mineral y el ácido sulfúrico son introducidos cada uno en un punto del depósito. Aunque parece que tiene la ventaja de la simplicidad, este sistema hace muy difícil de lograr la adición de fosfato mineral y ácido sulfúrico, sin tener concentraciones excesivas locales. La denominada "recirculación" es grande, pero básicamente incontrolada, y aparecen amplias variaciones de la concentra-

25

30

30 NOV



ción.

5 En otro sistema de reactor denominado de "un único depósito", un pequeño depósito está situado concéntricamente en un único depósito grande, para formar un anillo entre los dos depósitos. Se introduce fosfato mineral en un extremo de un diámetro, y el ácido sulfúrico y ácido fosfórico de retorno (procedente de la filtración de sulfato de calcio y del sistema de lavado) son introducidos juntos aproximadamente en el otro extremo del anillo. El anillo es-
10 tá provisto con un cierto número de agitadores y se introducen deflectores en el anillo para hacer que la suspensión recircule generalmente alrededor del anillo, pasando la producción de suspensión dentro del pequeño depósito central. Este sistema proporciona velocidades o relaciones de re-
15 cirkulación bastante grandes, aunque sin ningún control positivo.

20 En el grupo de "múltiples depósitos" o "múltiples compartimentos", el sistema de reactor consiste en un número relativamente grande de depósitos o compartimentos individualmente agitados, usualmente en un número entre 6 y 12, dispuestos de manera que la circulación de suspensión se verifica generalmente en serie de depósito a depósito (o de compartimento a compartimento), y se bombea suspensión procedente del último depósito al primer depósito, creando de esta manera la recirkulación. Aunque dicho bombeo proporciona un control de las relaciones de recirkulación, los costos del bombeo son altos, y raramente se emplean relaciones de recirkulación por encima de 15 a 1. El
25 fosfato mineral, el ácido sulfúrico y el ácido fosfórico de retorno son introducidos por diversos puntos, y la co-
30



riente bombeada de suspensión de recirculación es enfriada generalmente antes de ser retornada al sistema.

5 Muchas variaciones de los sistemas que se acaban de describir están actualmente en funcionamiento, y todos ellos funcionan esencialmente a la presión atmosférica. El equipo es grande y costoso, siendo los tiempos medios de permanencia en el sistema del reactor desde 4 horas hasta tanto como 8 a 10 horas.

10 La producción de ácido fosfórico por el procedimiento húmedo es una reacción exotérmica, y se deben eliminar cantidades relativamente grandes de calor, con el fin de mantener la temperatura deseada en el sistema de reactor. En algunos sistemas, el ácido sulfúrico es diluído, y el calor de dilución correspondiente se elimina antes
15 de introducirse el ácido en el sistema de reactor. Esto reduce la cantidad de calor generado en el sistema de reactor y permite añadir al ácido sulfúrico en el reactor con menor posibilidad de sobreconcentraciones locales, ya que en efecto al ácido es diluído previamente con agua. Aunque este
20 procedimiento se practica extensamente, tiene ciertas desventajas. En primer lugar, todo el agua utilizada para la dilución del ácido sulfúrico debe ser deducida del agua total disponible para ser utilizada para lavar el sulfato de calcio, dejándolo exento de ácido fosfórico, sobre el filtro.
25 Esto puede dar como resultado mayores pérdidas si se ha de producir la misma concentración de ácido fosfórico, o una menor concentración de ácido fosfórico si no se reduce la cantidad de agua de lavado. En segundo lugar, suponiendo que todas las otras condiciones permanecen iguales,
30 los métodos prácticos de enfriamiento del sistema de reactor



30 NO

están basados esencialmente en el enfriamiento evaporativo (en aire o en vacío), y la reducción de la cantidad de calor disponible para la evaporación de agua a partir del sistema del reactor dá como resultado una menor concentración de ácido fosfórico producido procedente del sistema de reactor.

La eliminación del calor de reacción exotérmico se logra generalmente por uno u otro de dos métodos y, ocasionalmente, por una combinación de ambos. El primer método consiste en insuflar aire dentro o por debajo de la superficie de la suspensión en el reactor. Se requieren grandes cantidades de aire, obteniéndose el enfriamiento principalmente por evaporación de agua en el aire. Mediante diseño cuidadoso de las toberas que introducen el aire, se pueden hacer mínimos los costos de energía para manipular el aire, pero aparecen un cierto número de desventajas. Las toberas de aire resultan incrustadas u obstruidas con sólidos, y requieren una limpieza periódica, frecuentemente a intervalos de 8 horas. Además, el aire arrastra cantidades de gases y humos perjudiciales que contienen flúor fuera del reactor en concentraciones muy diluídas. Incluso se puede arrastrar polvo de fosfato mineral. Todo este gran volumen de aire debe ser depurado hasta quedar limpio, antes de ser devueltos a la atmósfera. Además, bajo condiciones adversas de alta temperatura y humedad de la atmósfera puede resultar difícil introducir suficiente aire en el reactor para eliminar el calor y mantener en el nivel deseado la temperatura de la suspensión del reactor.

El segundo método de eliminar calor del sistema de reactor consiste en enfriar en vacío, Una porción de la

30



5 suspensión del reactor es bombeada dentro de una cámara de vacío, en la que la presión reducida origina la separación por ebullición de agua, y la suspensión enfriada vuelve, usualmente por una columna barométrica, al sistema de reactor. Es una práctica usual que la corriente bombeada de suspensión de recirculación, que fué citada en la descripción de los sistemas de reactor de "múltiples depósitos", pase a través de dicha cámara de vacío antes de ser devuelta o retornada al sistema de reactor.

10 Se puede utilizar también el enfriamiento en vacío con sistemas de "un único depósito", aunque el enfriamiento en aire se utiliza más generalmente en dichos sistemas. El método de enfriamiento en vacío tiene la ventaja de un excelente control, y evita también diluir los humos con
20 las grandes cantidades de aire, que hacen difícil la subsiguiente eliminación. Sin embargo éste tiene desventajas, siendo la principal la necesidad de bombear cantidades muy grandes de suspensión, con los correspondientes altos costos de energía, alto costo de mantenimiento de conducciones y bomba para la suspensión, etc. Las limitaciones prácticas
25 del volumen de bombeo significan que se debe llegar cerca de la reducción máxima de temperatura de suspensión por pasada a través de la cámara de vacío. Este da como resultado un apreciable aumento de la concentración, causando una excesiva formación de incrustaciones en la cámara de vacío
26 y en las conducciones asociadas. El cambio de concentración relativamente grande, por pasada causa también la precipitación de cristales muy finos de sulfato de calcio, que afectan de forma adversa al subsiguiente sistema de filtración
30 y lavado. Incluso con el método de enfriamiento en vacío,



el sistema de reactor desprende un considerable volumen de humos, y se requieren sistemas de depuración o lavado, pero el volumen es mucho más pequeño que el que aparece con el método de enfriamiento en aire.

5

Teniendo en cuenta estos hechos, un objeto principal de este invento es asegurar que, en la fabricación de ácido fosfórico por el procedimiento húmedo, se haga mínima la formación de pequeños cristales de sulfato de calcio, y máxima la formación de cristales mayores, de tamaño mas uniforme y más fácilmente filtrados.

10

De acuerdo con este invento, se ha encontrado que se puede lograr esta objeto introduciendo el fosfato mineral y ácido sulfúrico en una suspensión circulante de ácido fosfórico y sulfato de calcio en puntos separados entre sí en espacio o en tiempo, siendo pequeña la velocidad de introducción en el primer caso, y pequeña la cantidad de cada incremento introducido en el segundo caso, de manera que los aumentos alternados de concentración de calcio y sulfato son una pequeña fracción de la cantidad total del líquido presente. Al mismo tiempo, el ácido fosfórico de retorno es añadido al sistema separadamente del fosfato mineral y del ácido sulfúrico. En general, el fosfato mineral es añadido de manera que el aumento de contenido de calcio no exceda de aproximadamente 1%, preferiblemente 0,5%, medido como CaO, y el ácido sulfúrico es añadido de manera que el aumento de contenido de sulfato no exceda de aproximadamente 1,75%, preferiblemente 0,875%, medido como H₂SO₄. Los aumentos de contenidos de sulfato y de calcio son aumentados calculados suponiendo la dispersión y disolución de todo el fosfato mineral y la dispersión de todo el ácido sulfúrico

15

20

25

30



en la suspensión, sin precipitación, por ejemplo, como sulfato de calcio.

Los objetos de este invento se pueden lograr en un sistema de reactor que comprende, por ejemplo, dos recipientes de reactor conectados entre sí para crear una trayectoria de flujo recirculante con los dos recipientes verticalmente distanciados o separados. El fosfato mineral es añadido al recipiente inferior. La suspensión es bombeada desde el recipiente inferior al recipiente superior, y vuelve por la fuerza de la gravedad desde el recipiente superior al recipiente inferior. Se añade ácido sulfúrico a la suspensión del reactor cuando la suspensión abandona el recipiente inferior y pasa al recipiente superior. Se pueden crear velocidades muy altas de recirculación con bajo costo de bombeo, ya que la disposición vertical de los recipientes es tal que la bomba tiene poca o ninguna carga hidrostática diferencial que superar, solo la resistencia a la circulación. La eliminación de calor por la evaporación de agua se puede lograr mediante presión reducida o vacío, estando prevista la liberación de vapores y humos, desde la superficie de la corriente de suspensión recirculante al recipiente superior.

El procedimiento y disposición de aparatos serán comprendidos más completamente a partir de la descripción detallada siguiente, haciéndose referencia a los dibujos anejos, en los que:

La figura 1 ilustra una disposición de aparatos para utilizar de acuerdo con este invento;

La figura 2 ilustra una modificación de los mismos; y



La figura 3 ilustra otra modificación.

Refiriéndose ahora a la figura 1, los recipientes 11 y 12 están conectados entre sí por conductos 15 y 16, para crear una trayectoria de flujo de circulación cerrada. Los recipientes 11 y 12 están distanciados verticalmente en una distancia, indicada como "h", que es igual al vacío aplicado en el conducto 23, cuando se expresa en metros de suspensión con la densidad que existe en el sistema de reactor. Esto permite que el recipiente 12 funcione bajo el vacío requerido, aplicado a través del conducto 23, mientras que el recipiente 11 está a la presión atmosférica. El fosfato mineral es añadido directamente al recipiente 11, tal como se indica. El flujo recirculante de suspensión de reactor a través de la trayectoria de circulación del sistema es descendente en el recipiente 11 hasta la bomba 14, desde allí a través del conducto 16 al recipiente 12, en el cual penetra de forma aproximadamente tangencial. La suspensión circula hacia abajo en el recipiente 12, y sale a través del conducto 15, para penetrar en el recipiente 11. La suspensión también penetra en el recipiente 11 de forma aproximadamente tangencial, para producir un remolino turbulento en la porción superior del recipiente 11, que es adecuado para mezclar el fosfato mineral añadido en la suspensión recirculante. El ácido fosfórico de retorno (procedente del sistema de filtro, no mostrado), es introducido directamente en el recipiente 11 tal como se indica o, alternativamente, es añadido a la suspensión recirculante, antes o después de que la suspensión pase a través del recipiente 11 por la entrada 41 ó 41', respectivamente. Se crea una altura suficiente del recipiente 11 para acomodar



el aumento de nivel de suspensión cuando se para el sistema y se interrumpe el vacío, igualando los niveles de los recipientes 11 y 12. Bajo estas condiciones, la bomba 14 continuará la recirculación de suspensión, aunque a una velocidad reducida, debido a la carga hidrostática impuesta a la bomba. Una válvula 40 está dispuesta en el fondo del recipiente 11, de manera que la suspensión pueda ser retenida en el sistema necesitando ser evacuado solo el conducto 16, si se desea inspeccionar la bomba 14. La producción de suspensión puede ser retirada a través del conducto controlado con válvula 24 en el punto inferior de la tubería de circulación, o a través del conducto controlado con válvula 26. El ácido sulfúrico es añadido a través de la tobera de pulverización 22, alimentado por la tubería 21. El ácido sulfúrico puede ser también introducido en el conducto 16 a través del conducto 21' en el que la velocidad relativamente alta de la suspensión recirculante dispersa con eficacia al ácido sulfúrico.

Tal como se muestra en la figura 2, el recipiente 11 puede ser reemplazado por un recipiente con agitación 11'. El flujo de suspensión recirculante en la figura 2 es desde el recipiente 11' a la bomba 14', desde allí pasando por el conducto 16' al recipiente 12', retornando la suspensión al recipiente 11' por el conducto 15'. Un vacío aplicado al recipiente 12' a través del conducto 23 mantiene las diferencias de nivel de suspensión que se indican por "h". El agitador 101 crea la agitación en el recipiente 11'. La retirada de suspensión y la adición de ácido sulfúrico, fosfato mineral, ácido fosfórico de retorno y agente antiespumante, pueden ser similares a las mostradas en



la figura 1 e indicadas en la figura 2.

Volviendo a la figura 1, cuando el fosfato mineral penetra en el recipiente 11 es dispersado inmediatamente en el mismo, y se mezcla con el gran volumen de suspensión recirculante. Se puede añadir, si se desea, un agente antiespumante, y cualquier cantidad de CO_2 formado es retirada rápidamente del recipiente 11 tal como se muestra. El fosfato mineral se disuelve rápidamente en la fase líquida de la suspensión recirculante y de esta manera aumenta en una pequeña cantidad el contenido de calcio de la fase líquida. Cuando esto ocurre, resulta reducido el contenido de sulfato en la fase líquida ya que el sulfato de calcio abandona la solución, en su mayor parte por cristalización sobre la gran masa de cristales de sulfato de calcio presentes en la suspensión recirculante. Es conocido que la velocidad de disolución del fosfato mineral depende del tamaño de partículas del mineral. Se ha encontrado también ahora, sin embargo, que el ritmo de disolución del fosfato mineral puede ser tan rápido que se pueden cristalizar cantidades sustanciales de sulfato de calcio bajo condiciones en las que está presente en solución en la fase líquida de la suspensión del reactor más calcio que el necesario para mantener el ritmo de crecimiento de cristales del sulfato de calcio. Esto da como resultado mayores pérdidas que las necesarias, debido a la cristalización concurrente de fosfato de calcio, tal como se ha mencionado anteriormente. A este respecto, de acuerdo con este invento, el tiempo de retención en el recipiente de reactor 11 es restringido intencionalmente para hacer mínimo este estado, y el fosfato mineral es añadido de manera que se evita



5 sustancialmente aumentar el contenido de calcio en la sus-
pensión recirculante. Es este pequeño cambio el que asegu-
ra el crecimiento de los cristales de sulfato de calcio e
impide la precipitación de excesivas cantidades de crista-
les finos. Como la cristalización se verifica de forma con-
10 tinua en el sistema de reactor, estos aumentos de concen-
tración calculados no han de ser encontrados por análisis
de la suspensión de reactor. El aumento de concentración
calculado y deseable puede ser determinado experimentalmen-
te, y variará con diferentes tipos de fosfato mineral, pe-
ro generalmente no deberá exceder de 1%, preferiblemente
de 0,5%, medido como CaO, cuando se calcula para una dis-
persión y/o disolución completa, pero sin precipitación.
A este respecto, se deberá hacer observar que el caudal de
15 suspensión recirculante es muy grande.

La adición del ácido sulfúrico eleva el conteni-
do de sulfato de la fase líquida de la suspensión en una
pequeña cantidad, y el contenido de calcio es reducido por
cristalización de sulfato de calcio, en su mayor parte so-
20 bre la gran masa de cristales de sulfato de calcio ya pre-
sentes en la suspensión recirculante. También es importan-
te evitar aumentos sustanciales en el contenido de sulfato.
Generalmente, el aumento de sulfato no deberá exceder de
aproximadamente 1,75%, preferiblemente 0,875%, medido como
25 H_2SO_4 , cuando se calcula para una dispersión completa. Es-
te pequeño cambio ayuda a asegurar el crecimiento de los
cristales de sulfato de calcio y a evitar la precipitación
de cantidades excesivas de cristales finos.

La eliminación del calor de reacción exotérmico
30 tiene lugar por evaporación de agua bajo las condiciones

3 - NOV



5

10

15

20

25

30

de presión reducida mantenidas en la porción superior del recipiente de reactor 12, y el vapor, juntamente con diversos productos no condensables y humos, abandona la superficie de la suspensión recirculante en el recipiente reactor 12 y pasa, a través del conducto de salida 23 al equipo de depuración, condensación y producción de vacío (no mostrado). Aunque la cantidad de calor que se ha de eliminar es grande, la cantidad de suspensión recirculante es relativamente mucho mayor de tal manera que solo aparecen diferencias de temperatura muy pequeñas en el sistema de reactor. Por ejemplo, su puesto dado un grado de 31% de P_2O_5 del fosfato mineral, y utilizando ácido sulfúrico al 93% de H_2SO_4 , y produciendo ácido fosfórico (que es la fase líquida de la suspensión del reactor) a una concentración de 32% de P_2O_5 , la máxima diferencia de temperatura de la suspensión, cuando se crea una velocidad de recirculación grande, pero razonable y moderada, será de aproximadamente $1\frac{1}{2}^{\circ}C$, y el aumento de contenido de P_2O_5 del ácido fosfórico en la suspensión es solamente de aproximadamente 0,06%. El resultado de estas diferencias muy pequeñas es el de eliminar esencialmente tanto la perturbadora formación de incrustaciones como la precipitación de cantidades excesivas de finos cristales de sulfato de calcio. Los presentes sistemas comerciales, que utilizan enfriamiento en vacío, trabajan comunmente con diferencias tres o cuatro veces mayores que las anteriores.

la figura 3 ilustra la introducción de un cambiador 39 en el sistema circulante, para permitir la entrada de calor adicional en el sistema de reactor, y permitir de esta manera la producción de una concentración de ácido fos-



fórico directamente desde el sistema que de otra manera no podía ser posible. El alto contenido de sólidos de la suspensión recirculante elimina virtualmente el ensuciamiento de las superficies del cambiador de calor, que es un problema que se experimenta comunmente en el presente funcionamiento comercial de evaporadores de vacío con ácido fosfórico de procedimiento húmedo. Las ventajas prácticas de ser posible producir ácido fosfórico desde el sistema de reactor, con mayores concentraciones que las posibles mediante los diseños actualmente utilizados, pueden ser ilustradas brevemente. Suponiendo que se produce desde el sistema de reactor un ácido fosfórico de 31% de P_2O_5 , y que este ácido es concentrado después hasta 54% de P_2O_5 , la producción de ácido fosfórico de aproximadamente 36% de P_2O_5 eliminaría aproximadamente una tercera parte de la capacidad de evaporación anteriormente requerida; con aproximadamente 40% de P_2O_5 se elimina aproximadamente la mitad de la capacidad de evaporación; con aproximadamente 43% de P_2O_5 se eliminan aproximadamente $2/3$ de la capacidad de evaporación, etc. Con los diseños que funcionan ahora comercialmente, que utilizan la mejor práctica de enfriamiento con evaporación, la concentración de ácido fosfórico producida desde el sistema de reactor es generalmente de aproximadamente 30% a 32% de P_2O_5 . Una proporción sustancial del ácido fosfórico producido desde sistemas de reactor comerciales es concentrado subsiguientemente, usualmente hasta 54% de P_2O_5 . La práctica general consiste en efectuar esta concentración en evaporadores de vacío con circulación forzada a través de cambiadores de calor exteriores, utilizando vapor de agua de baja presión como el manantial de entrada



de calor a los cambiadores.

El fosfato mineral es introducido en forma sólida en los recipientes de reacción 11 u 11', en lugar de en forma de suspensión en el ácido fosfórico de retorno.

5 Se ha encontrado que determinados fosfatos minerales, usualmente del tipo sedimentario, pueden disolverse muy rápidamente en el ácido fosfórico de retorno contiene algo de ácido sulfúrico, la disolución excesivamente rápida del mineral en el ácido de retorno tiende a aumentar suficientemente el calcio disuelto, de manera que precipitan finos cristales de sulfato de calcio que interfieren con la cristalización y crecimiento apropiados de sulfato de calcio, que se pretende se verifiquen en el sistema de reactor apropiado. Por razones similares, el ácido sulfúrico no es mezclado con el ácido fosfórico de retorno, ya que el ácido fosfórico de retorno contiene también algo de calcio, y mezclando estos materiales, la concentración de sulfato se elevaría hasta un nivel muy alto, dando también como resultado la precipitación de cristales muy finos de sulfato de calcio.

10

15

20

Un método alternativo de hacer funcionar los sistemas que se muestran en las figuras 1 y 2, consiste en añadir el ácido sulfúrico al mismo recipiente en el que se añade el fosfato mineral, pero alternar las adiciones. Este método separa la adición de fosfato mineral y ácido sulfúrico por una dimensión de tiempo, en lugar de por una dimensión física, tal como se ha descrito hasta este punto o momento. En este método, el fosfato mineral es añadido durante un corto periodo de tiempo y, después de un intervalo muy corto, se añade el ácido sulfúrico, también durante un

25

30



corto periodo. -Después de otro intervalo muy corto, se añade de nuevo fosfato mineral, y así sucesivamente. Las cantidades individuales de fosfato mineral y de ácido sulfúrico, que se añaden separadamente de esta manera, no deben ser tan grandes con relación al volumen del sistema de reactor, que excedan sustancialmente a los aumentos muy pequeños de concentraciones de calcio (CaO) y de sulfato (H_2SO_4) que han sido citados anteriormente. El cambio muy pequeño de temperatura, obtenido por la gran recirculación de suspensión a través del recipiente de vacío, es también importante. El ácido fosfórico de retorno puede ser añadido también de manera intermitente o continua, según se pueda desear. Este principio de adición a incrementos alternados de fosfato mineral y ácido sulfúrico a la suspensión en cualquier sistema de reactor, incluso sin las ventajas adicionales producidas manteniendo una temperatura sustancialmente constante, e independientemente del método de enfriar, producirá cristales de sulfato de calcio con un aumento muy marcado de capacidad de ser filtrados. Cuando es apropiada la disposición del sistema de reactor, se puede alternar a incrementos la adición del fosfato mineral y del ácido sulfúrico. Por ejemplo, en un sistema de múltiples compartimentos, las adiciones de fosfato mineral se pueden efectuar a los compartimentos primero, tercero, quinto, séptimo, noveno, etc., añadiéndose el ácido sulfúrico a los compartimentos segundo, cuarto, sexto, octavo, décimo, etc.

Aunque el funcionamiento ha sido descrito de forma discontinua, se sobeentenderá que en la práctica real es continuo, efectuándose continuamente las entradas y sa-



3 -

5 lidas del sistema así como la recirculación de suspensión dentro del sistema. Aunque el fosfato mineral es disuelto en su mayor parte en el recipiente de reactor 11, tiene lugar la cristalización de sulfato de calcio, en extensión mayor o menor, en todo el sistema de reactor. No se muestra el aparato que se necesita para medir y controlar las cantidades de fosfato mineral, ácido sulfúrico y ácido de retorno, introducidos en el sistema de reactor, ya que éste puede estar de acuerdo con la práctica convencional de la industria.

10 Suponiendo, tal como se describe anteriormente, que todas las combinaciones propuestas de niveles de temperatura y concentraciones de ácido fosfórico están seleccionadas de manera que se produzca en cada caso un cristal estable de sulfato de calcio, la selección final de las condiciones de funcionamiento que se eligen como el mejor nivel al que se ha de hacer funcionar el sistema de reactor, con o sin cambiador de calor, está gobernada en su mayor parte por factores económicos. Por ejemplo, si la concentración final de ácido fosfórico, requerida, se produce directamente por el sistema de reactor, es evidente que esto daría como resultado la eliminación de todos los aparatos requeridos en otro caso para concentrar el ácido. Además, cuando el ácido es concentrado, precipitan sólidos adicionales y deben ser eliminados del ácido concentrado, por filtración o por centrifugación.

25 Bajo las condiciones indicadas, es decir producción directa de la concentración final requerida de ácido se eliminarían también el aparato y la operación de clarificación. Aunque podrá parecer que esto proporciona ventajas



económicas sustanciales para dicho nivel de funcionamiento propuesto, se debe evaluar el efecto de éste sobre el sistema de reactor y sobre el sistema de filtración.

5 Para un nivel de temperatura de funcionamiento dado, cuando aumenta la concentración del ácido fosfórico en el sistema de reactor, aumenta la viscosidad del ácido.

10 Con el fin de mantener suficiente fluidez en la suspensión recirculante en el sistema de reactor, para facilitar la fácil dispersión de los reaccionantes, y para crear condiciones favorables para el crecimiento de los cristales, el contenido de sólidos de la suspensión puede necesitar ser reducido. Esto se puede realizar retirando del sistema de reactor una mayor cantidad de suspensión, separando por filtración y lavando los sólidos, y devolviendo todo el exceso de líquido, por encima de la producción neta, al sistema de reactor. Incluso de esta manera, los cristales de sulfato de calcio producidos tienden a ser más pequeños y más difíciles de ser filtrados y lavados eficazmente. Además, la viscosidad aumentada del ácido fosfórico, que es la fase líquida de la suspensión, hace más difícil la filtración. La suma de estos efectos puede requerir una capacidad adicional del sistema de filtración, y esto puede contrapesar en un grado mayor o menor, la eliminación de los aparatos de concentración y clarificación.

25 El siguiente ejemplo sirve para ilustrar más aún este invento.

30 El nivel de temperatura de funcionamiento es de 75°C. Las materias primas básicas son fosfato mineral de reactividad bastante alta, que contiene 31% de P_2O_5 , ácido sulfúrico suministrado al 93% de H_2SO_4 , y ácido fosfórico de



retorno que contiene aproximadamente 19% de P_2O_5 .

El fosfato mineral es alimentado en el recipiente 11 a una velocidad de 417 kg por minuto, y el ácido de retorno es alimentado a la velocidad de 1087 l por minuto.

5 La suspensión del reactor, que es una mezcla de ácido fosfórico de 32% de P_2O_5 y cristales de yeso, tendrá aproximadamente 40% de sólidos en peso, y es hecha recircular a una velocidad de aproximadamente 86.380 l por minuto. El fosfato mineral, que penetra, se encuentra con la corriente de suspensión de reactor, que fluye dentro del
10 recipiente 11. Es importante hacer observar que el volumen de la suspensión recirculante es tan grande que la disolución de todo el fosfato mineral añadido a la suspensión de reactor, que entra en el recipiente de reactor 11, eleva
15 el contenido de calcio (CaO) del ácido fosfórico en la suspensión recirculante sólo en aproximadamente 0,3%, incluso si no queda calcio en la solución, debido a la cristalización de sulfato de calcio. La cantidad de ácido sulfúrico introducida en el recipiente 12 es de 372 kg por minuto y
20 el volumen de aproximadamente 294 l por minuto. El ácido sulfúrico es introducido en forma de una pulverización densa y gruesa, y la dilución volúmetrica del ácido sulfúrico por la suspensión del reactor es de aproximadamente 300 a
25 1. La dispersión de todo el ácido sulfúrico en la suspensión recirculante aumenta el contenido de sulfato (H_2SO_4) del ácido fosfórico en la suspensión, en menos de 0,6% incluso si no queda sulfato en la solución, debido a la cristalización de sulfato de calcio.

30 Para mantener el nivel en el recipiente 12, se retiran 1412 l por minuto de suspensión. Esto asciende a



30 W

menos de 2% de la velocidad de recirculación de la suspensión, y el tiempo medio de permanencia en los recipientes del reactor, incluyendo la tubería y la bomba, es de aproximadamente 82 minutos.

5 El ejemplo proporciona una instalación con una capacidad de producción de 200 toneladas de P_2O_5 por día, utilizando los principios de este invento. En esta instalación, el ácido fosfórico será producido con una concentración de 32% de P_2O_5 y el sulfato de calcio será cristalizado en forma de yeso ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$).

10 Esta solicitud que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América, el 3 de enero de 1966 con el número 518.229 y 19 de abril de 1966 con el número 543.648, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

15
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, con los siguientes:

- 25
- 1.- Una instalación para la fabricación de ácido fosfórico a partir de fosfato mineral, ácido sulfúrico y ácido fosfórico de retorno, que comprende un recipiente adaptado para contener una suspensión de sulfato de calcio y ácido fosfórico, primeros medios que definen una trayecto-
- 30

28.11.67

30 NOV



5 ria de circulación cerrada para dicha suspensión exterior-
mente a dicho recipiente y que, junto con dicho recipiente
definen un circuito de circulación para dicha suspensión,
medios de bomba en dicha trayectoria de circulación, segun-
dos medios para añadir fosfato mineral a dicho recipiente
y medios separados para añadir ácido fosfórico de retorno a
dicho circuito de circulación en dicho recipiente, medios
adicionales para añadir ácido sulfúrico a dicho circuito de
circulación, separados de dichos segundos medios en tiempo
10 o por dimensiones físicas con respecto a la circulación de
dicha suspensión a lo largo de dicho circuito de circulación,
de manera que cada uno de los reaccionantes es dispersado
completamente en dicha suspensión antes de que se añada el
otro reaccionante.

15 2.- Una instalación según la reivindicación 1,
que incluye una cámara de vacío en dicha trayectoria de
circulación, superando el vacío aplicado en dicha cámara
a las diferencias de presión hidrostática del sistema, de
manera que dicha bomba es requerida solo para superar la
20 resistencia a la circulación en dicho circuito.

3.- Una instalación según la reivindicación 1,
que incluye un cambiador de calor en dicha trayectoria de
circulación.

25 4.- Una instalación para la fabricación de ácido
fosfórico.

30 Tal y como se ha descrito en la Memoria que ante-
cede, representado en los dibujos que se acompañan y para
los fines que se han especificado.

30 NOV



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

Madrid,

30 NOV 1967

P.º

ALMORCOSO

Arrola

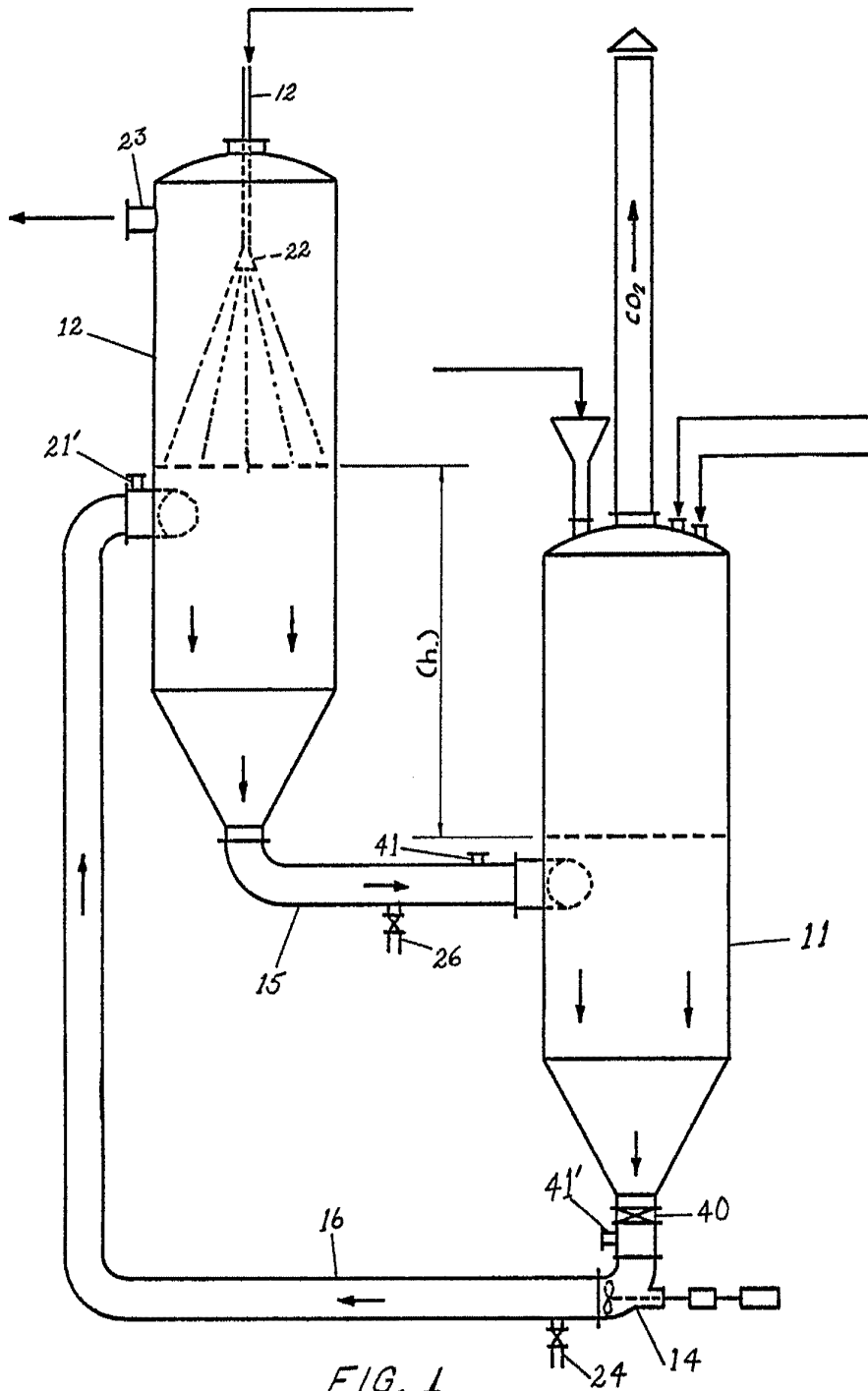
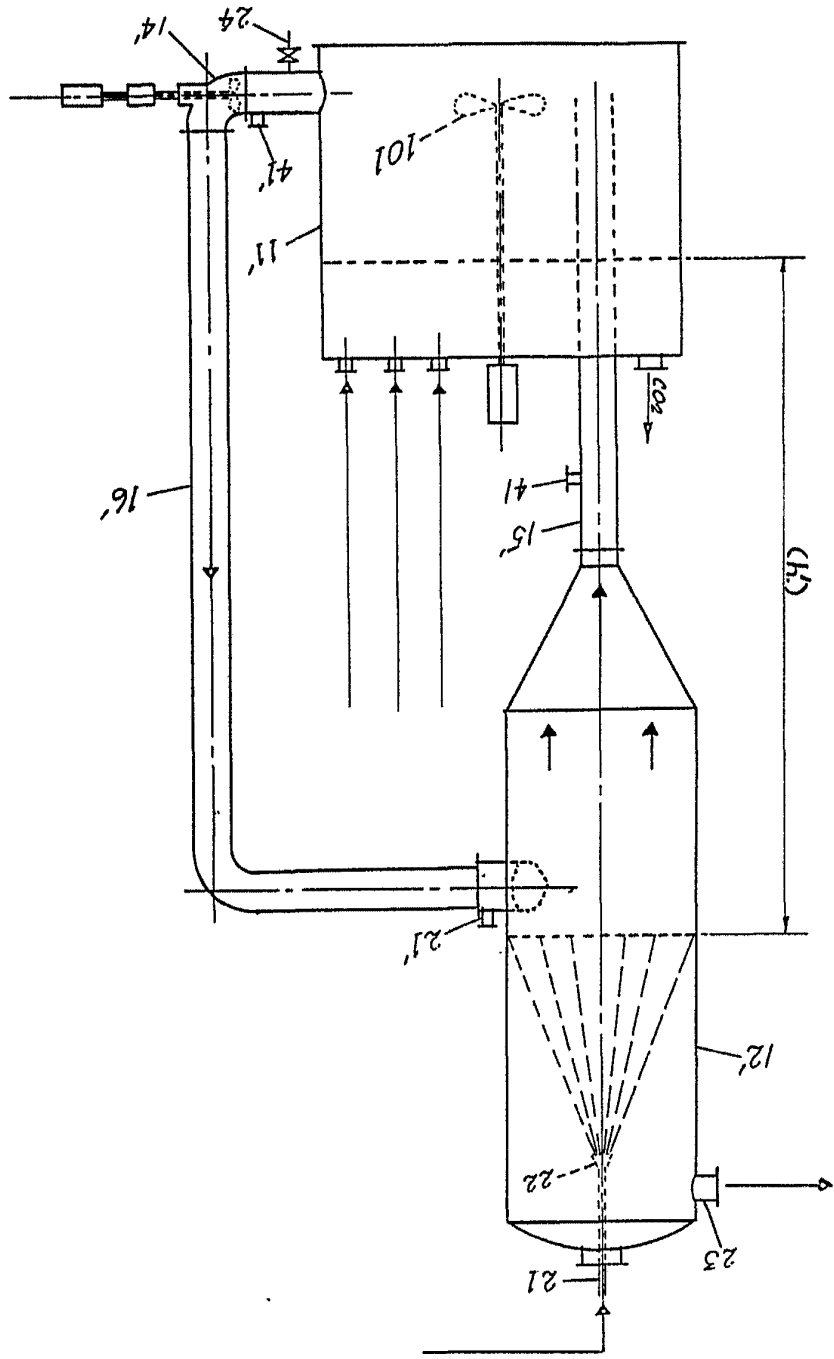


FIG. 1.

Alberto de Elzaburu
Por Poder

Alberto da Engenheiro
Fig. 2

FIG. 2



120037

III/III

547840

INDUSTRIAL ENGINEERING

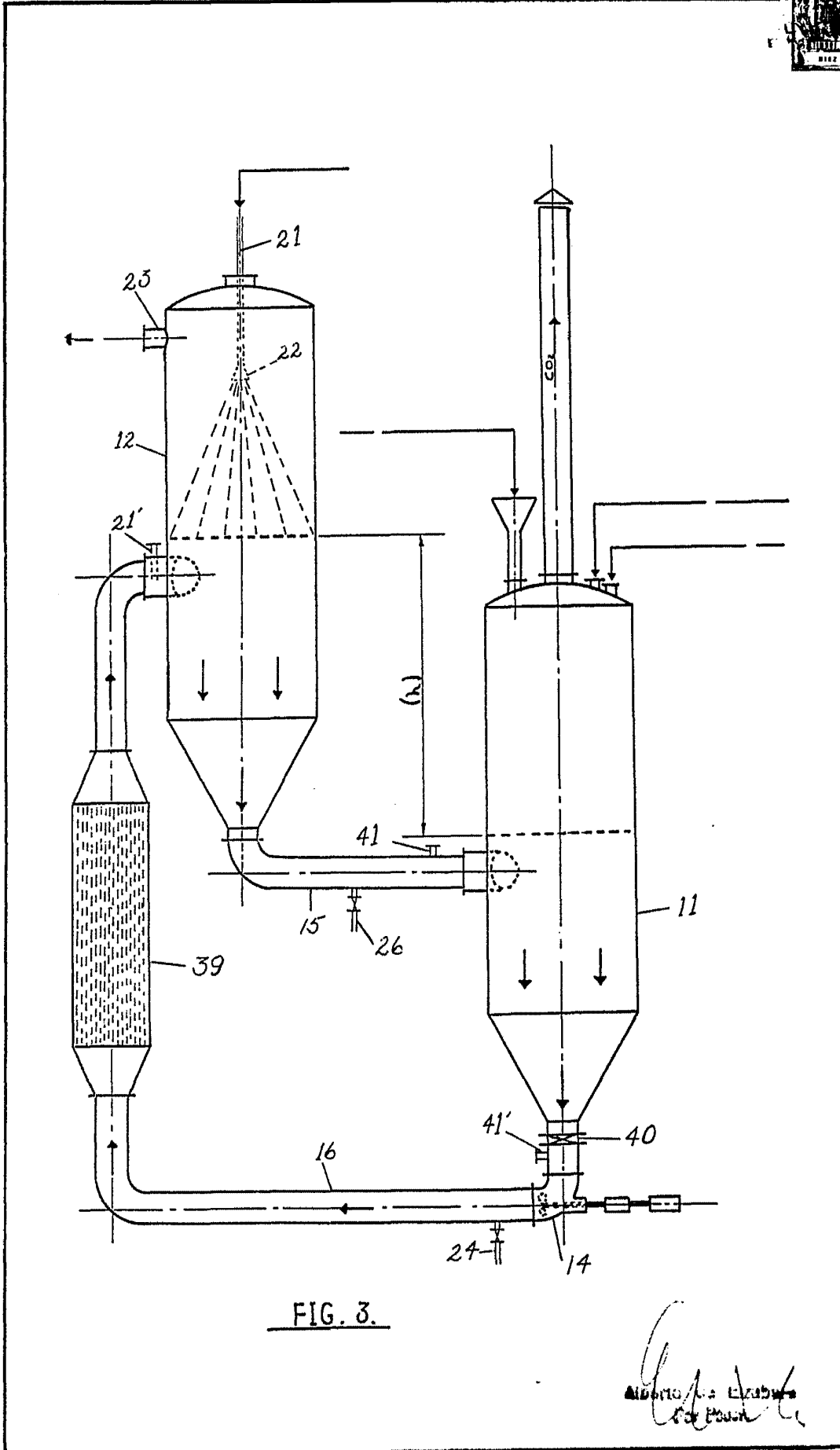


FIG. 3.

Alberto G. Escobedo
Pat. Eng.