

P.- 43.654

375258

VKF 19 Sp.

Memoria descriptiva



16/1/70

SECCION TECNICA
CLASIFICACION
CLASE <u>B.01</u>
SUBCLASE <u>J</u>

para solicitar Patente de Invención en España por 20 años

a nombre de VERENIGDE KUNSTMESTFABRIEKEN MEKOG-ALBATROS N.V.

entidad / de nacionalidad holandesa

con domicilio en Maliebaan 81, Utrecht, Holanda

por: "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE PRODUCTOS QUIMICOS EN EL QUE SE MEZCLAN LIQUIDOS (Clase Internacional B01j)

9.1.1970



16 E

La invención se refiere a un procedimiento en el que se mezclan líquidos con producción de una sola fase líquida y en el que, como consecuencia de dicha mezcla tiene lugar una reacción entre iones que da por resultado un precipitado cristalino. La invención proporciona también una clasificación del precipitado cristalino de acuerdo con el tamaño del cristal, así como un camino fácil para el lavado del precipitado.

La invención tiene un interés particular para la conversión de fosfato crudo en ácido fosfórico y un hidrato de sulfato cálcico.

De acuerdo con la invención, se hace uso de un aparato que se conoce como Contactor de Discos Rotatorios (CDR). Esencialmente, un CDR consiste en un tubo cilíndrico vertical, cuyo espacio interno está dividido en compartimientos por anillos del estator, es decir, tabiques o separaciones horizontales con una abertura central, y en el cual existe un dispositivo de agitación consistente en un eje vertical que se prolonga a través de dichas aberturas centrales, estando montados en dicho eje discos horizontales, denominados discos del rotor. Usualmente está presente un disco del rotor en cada compartimiento, aproximadamente a la mitad de su altura. Por razones de construcción se prefiere un aparato en el que el diámetro de los discos del rotor sea más pequeño que el diámetro interno de los anillos del estator.

La invención puede caracterizarse como relativa a un procedimiento de productos químicos, procedimiento en el que se mezclan líquidos con formación de una sola fase líquida, y en el que como resultado de di-



cho mezclado tiene lugar una reacción entre iones, que produce un precipitado cristalino, efectuándose el mezclado en un CDR en el que se mantiene una corriente ascendente, de tal manera que las fracciones de grano más grueso de los cristales caen al fondo mientras que las fracciones más finas son transportadas hacia arriba.

En la figura I, una vista en corte vertical esquematizada (como lo son también las figuras II-VII), 1 es el CDR, en el cual ha de producirse el precipitado cristalino y en el que se encuentran los anillos del estator 2 y el dispositivo agitador 3. Los líquidos que han de mezclarse en el CDR se suministran a través de orificios 4 existentes en la pared. Puede ser ventajoso dividir el suministro de los líquidos entre varios orificios practicados en la pared a distintas alturas. La velocidad de la corriente ascendente en el CDR puede controlarse ajustando adecuadamente el suministro de los líquidos. Ajustando el suministro, la velocidad de la corriente ascendente y por consiguiente la duración de residencia de la mezcla en el CDR se adaptan a la velocidad de formación y crecimiento de los cristales.

Los gérmenes o núcleos de los cristales son transportados hacia arriba por la corriente ascendente. Mientras se desplazan hacia arriba los cristales crecen, por lo que acompañan cada vez en menor número a la corriente ascendente, y finalmente se precipitan en sentido contrario a la corriente ascendente de líquido. El material sedimentado se recoge en el fondo del CDR y puede retirarse por el orificio 5.

Los líquidos que se introducen en CDR de

16 EN 

5 acuerdo con la invención son usualmente soluciones de
compuestos ionizados en agua. Usualmente en este proce-
dimiento, los iones proporcionados por diferentes solu-
ciones reaccionan unos con otros. Es también posible,
no obstante, que una solución en la que esté presente
un compuesto ionizado se mezcle en el CDR con un líqui-
do que es diferente del disolvente de dicha solución,
pero miscible con el mismo y que se opone a la ioniza-
ción de dicho compuesto, a fin de que precipite el com-
10 puesto.

El líquido (lejía madre) que sale del CDR por
su extremo superior puede utilizarse totalmente o en
parte para disolver los materiales iniciales, después
de lo cual se introduce de nuevo el líquido en el CDR
15 por un punto más bajo.

A fin de separar del líquido las fracciones
más finas de cristales que alcanzan el extremo superior
del CDR, puede hacerse pasar el líquido en el extremo
superior del CDR a un espacio en el que la corriente
20 ascendente sea más lenta que en el CDR, y en cuyo es-
pacio no tiene lugar agitación alguna o apenas si tie-
ne lugar alguna. Este espacio puede ser una parte más
ancha del tubo vertical. La velocidad de la corriente
ascendente en dicho espacio situado en el extremo supe-
rior del CDR puede disminuirse también, no obstante,
25 separando una parte del líquido (lejía madre) en el ex-
tremo superior del CDR mediante una corriente lateral
y haciendo que sólo el resto del líquido que sale del
CDR por el extremo superior entre en dicho espacio. Es
30 ventajoso utilizar el líquido separado mediante dicha

16 ENE 1970

corriente lateral parcialmente o en su totalidad para la
preparación de la solución o soluciones iniciales y re-
circular el mismo al CDR; los cristales más finos de
precipitado que han permanecido en el líquido circulan-
te en este caso pueden actuar como gérmenes de cristali-
zación en el CDR.

5

En la figura II, 1 es el CDR en el que se
forma el precipitado cristalino. En el extremo superior
de este CDR existe un espacio 6 en el que no hay anillos
del estator ni discos del rotor. En el fondo del espa-
cio 6, una parte de la lejía madre en la que están pre-
sentes todavía cristales de pequeño tamaño, se retira
por la tubería 7. Si el CDR 1 y el espacio 6 tienen el
mismo diámetro, la corriente ascendente se mueve más
lentamente en el espacio 6 que en el CDR 1, sólo como
resultado de la separación de líquido por la tubería 7.
La lejía madre que está exenta o casi exenta de crista-
les, se retira por el extremo superior del espacio 6.
Adecuado para la retirada por el extremo superior del
espacio 6 es un canal de rebose 8 con tubería de des-
carga 9.

10

15

20

El líquido que se separa por la tubería 7
puede utilizarse en el recipiente 10 para la disolución
del material inicial. La solución se transporta al CDR
1 por la tubería 11, pasando por la bomba 12. Para la
disolución del material inicial el líquido de la tube-
ría 7 puede sustituirse, por supuesto, total o parcial-
mente por el líquido procedente de la tubería 9. La so-
lución que se transporta por la tubería 11 al CDR 1
reacciona en el CDR 1 con otro material inicial, el cual

25

30

9.1.1970



se introduce por las tuberías 13.

Si el material inicial está constituido por dos sustancias, por ejemplo dos sales que han de disolverse separadamente e introducirse después en el CDR, se aplica el esquema de la figura III. En el extremo superior del CDR 1 se descarga líquido por la tubería 7 al recipiente 10, así como por la tubería 14 al recipiente 15. En los recipientes 10 y 15 se disuelven los diversos materiales iniciales. Las soluciones obtenidas se reintroducen en el CDR 1 a través de la tubería 11 con la bomba 12 y a través de la tubería 16 con la bomba 17, respectivamente.

La velocidad de la corriente ascendente en el CDR 1 puede regularse por medio de las bombas de dosificación (12 en la figura II, 12 y 17 en la figura III). De este modo se puede mantener también entre límites adecuados la concentración de los cristales en el CDR. Manteniendo una alta concentración de cristales puede permanecer baja la sobre-saturación de la materia de cristalización, con lo que el crecimiento de los cristales existentes predomina acusadamente con respecto a la formación de núcleos.

Los tamaños de los cristales que se retiran están comprendidos en su mayoría entre 0,05 y 0,5 mm. El contenido de materia sólida en el CDR está comprendido usualmente entre 5 y 20% en volumen. Para un régimen de sedimentación de 1 a 2 cm/seg, un CDR de 1 m de diámetro puede tener una producción del orden de magnitud de 10.000 a 20.000 kg de cristales por hora.

El producto cristalino de grano grueso que



se retira del CDR por el fondo puede separarse de la
lejía madre unida a él en un segundo CDR. El segundo
CDR puede conectarse con el primero por una tubería,
pero se prefiere disponer el segundo CDR bajo el pri-
5 mero y unir los dos CDR a un solo aparato. En tal caso,
los discos del rotor de ambos CDR pueden estar montados
en un solo eje. Si se desea, los discos del rotor de
los dos CDR pueden montarse, no obstante, sobre ejes
separados, de tal manera que la velocidad de rotación
10 en cualquiera de los CDR pueda adaptarse por separado
según lo requieran las condiciones. Ambos ejes se pue-
den montar concéntricamente. Las velocidades de la co-
rriente ascendente no precisan ser iguales en ambos
CDR. En el segundo CDR, por ejemplo, puede aplicarse
15 una velocidad mucho menor que en el primero. En el CDR
en el que la corriente ascendente tiene que efectuar
la clasificación de los cristales se precisa una velo-
cidad mayor que en el CDR en el que se persigue el la-
vado por medio de la corriente ascendente. Los diáme-
20 tros de ambos CDR no precisan tampoco ser iguales. Ade-
cuado para concentrar y lavar eficazmente el producto
cristalino es un segundo CDR de un diámetro más pequeño
que el del primer CDR.

El segundo CDR que se utiliza para lavar
25 los cristales se muestra en la figura IV en 18. Los CDR
1 y 18 se conectan mediante un tubo intermedio 19 en
forma de tronco de cono. En el fondo del CDR 18 hay un
orificio de descarga 20. El líquido de lavado puede in-
troducirse por la tubería 21 conectada al CDR 18 muy
30 cerca del fondo del mismo.

9.1.1970

16 EN 

Como se ha dicho antes, una de las aplicaciones más importantes de la invención es la aplicación a la conversión de fosfatos crudos con ácido sulfúrico en ácido fosfórico y yeso.

5 Como es bien sabido, dicha conversión se efectúa a temperaturas de aproximadamente 90-110°C a fin de obtener un ácido fosfórico de alta concentración; el sulfato cálcico se obtiene en tal caso en forma de hemihidrato. Es sabido también que este hemihidrato se produce en mejores condiciones para ser filtrado si el fosfato crudo se disuelve primeramente en ácido fosfórico obtenido con anterioridad y se añade después el ácido sulfúrico. El hemihidrato obtenido en tales condiciones contiene todavía P_2O_5 , el cual se elimina por recristalización del hemihidrato convirtiéndolo en dihidrato.

10

15

De acuerdo con la invención, la conversión de fosfatos crudos con ácido sulfúrico se lleva a cabo en un aparato como el que se representa en las figuras II ó IV. En el CDR 1 se introduce una solución que contiene iones calcio y fosfato por la tubería 11, mediante la bomba 12. Por las tuberías 13 se introduce ácido sulfúrico. En el CDR 1 se produce una reacción entre los iones calcio y sulfato. Siempre está presente una cierta cantidad de sulfato cálcico hemihidrato. El hemihidrato recientemente formado cristaliza sobre las superficies cristalinas existentes, creciendo así los cristales. Los cristales finos del hemihidrato ascienden inicialmente con la corriente ascendente, pero muchos de estos cristales, después de haber crecido suficientemente comienzan a descender. Las condiciones más favorables se ob-

20

25

30

9.1.1970

375258



5 tienen para un contenido de sólidos en el líquido del
CDR 1 comprendido entre 10 y 20% en volumen, por ejemplo
15% en volumen, es decir, 400 g de sólidos por litro. Los
cristales que llegan al espacio 6 comienzan a descender
5 en el mismo como resultado de la menor velocidad del lí-
quido ascendente en dicho espacio. Por 8 se descarga una
solución clara de ácido fosfórico. Este ácido fosfórico
puede servir para la disolución del fosfato crudo, pero
preferiblemente se hace uso para este propósito de un lí-
10 quido que sale del CDR por la tubería 7, líquido que
contiene todavía cristales finos de hemihidrato. La diso-
lución de fosfato crudo en el ácido fosfórico se lleva
a cabo en el recipiente 10 con dispositivo de agitación.
Las temperaturas adecuadas para este procedimiento de di-
15 solución están comprendidas entre 80 y 115°C, particular-
mente entre 95 y 110°C. Debe circularse una cantidad de
ácido fosfórico suficiente para la disolución de la entra-
da total de fosfato crudo.

20 De los diagramas de fase correspondientes pue-
de deducirse que el ácido fosfórico del 30% de P_2O_5 di-
suelve 5% de CaO, el ácido fosfórico del 40% de P_2O_5 ,
aproximadamente 4% de CaO, y el ácido fosfórico del 50%,
aproximadamente 3% de CaO. La solución obtenida, que con-
tiene iones calcio e iones fosfato, junto con cristales
25 finos de hemihidrato, se transporta al CDR por la tubería
11 mediante la bomba 12. Los cristales finos recirculados
del hemihidrato actúan como núcleos cristalinos en el
CDR.

30 Los cristales que salen del CDR 1 en 5 son
gruesos y de tamaño uniforme, siendo asimismo muy puros.

9.1.1970



Este producto se lava y se concentra con facilidad.

5 El lavado del hemihidrato puede llevarse a cabo en el segundo CDR 18 en una corriente ascendente de agua o ácido sulfúrico diluido. La filtración del hemihidrato, que en procedimientos conocidos es una etapa intermedia engorrosa, es innecesaria en el presente procedimiento. Teniendo en cuenta la composición del líquido, la temperatura en el CDR 18 se mantiene en tal nivel que no se forma nada de dihidrato.

10 Por recristalización del hemihidrato a dihidrato en una etapa subsiguiente, el producto puede dejarse exento de P_2O_5 . La recristalización se lleva a cabo en una solución, que preferiblemente contenga una cantidad considerable de ácido sulfúrico libre y usualmente también de ácido fosfórico (por ejemplo, de 2 a 25% en peso de H_2SO_4 y de 0 a 20% en peso de P_2O_5). En este procedimiento de recristalización, como es bien sabido, la temperatura debe permanecer por debajo de un límite que depende de la composición del líquido. Dicho límite es casi siempre inferior a $80^{\circ}C$.

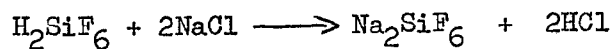
15 El dihidrato que se prepara a partir del hemihidrato obtenido de acuerdo con la presente invención, cristaliza en un medio bastante puro y, por tanto, es también de grano grueso y se filtra y lava fácilmente. La lejía madre que queda después de la recristalización del hemihidrato a dihidrato puede introducirse ventajosamente en el segundo CDR por el fondo para servir como líquido de lavado. Si se desea, se puede añadir más ácido sulfúrico en alta concentración a esta lejía madre últimamente mencionada, con objeto de aumentar la temperatura del se-



gundo CDR. Esto puede ser importante para impedir una cristalización prematura del dihidrato en la tubería.

5 El procedimiento descrito produce ácidos fosfóricos de cualquier concentración deseada hasta 55% en peso de P₂O₅ sin que sea necesaria evaporación alguna de agua. El yeso obtenido puede utilizarse en estado húmedo sin ulterior purificación para la preparación de una argamasa de primera calidad y también para su conversión en sulfato amónico y carbonato cálcico. Después de secado y calcinación, puede aplicarse como mezcla al cemento y para la preparación de clinker de cemento y ácido sulfúrico.

10 Una segunda aplicación muy atractiva de la invención se encuentra en la preparación de fluosilicato sódico de acuerdo con la ecuación:



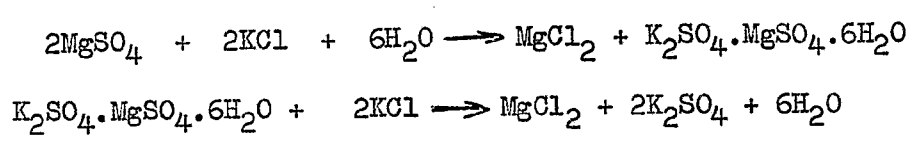
15 El NaCl se disuelve en el recipiente 10 en lejía madre obtenida previamente en este procedimiento (figuras II y IV) y reacciona con H₂SiF₆ en el CDR 1, introduciéndose el H₂SiF₆ a través de las tuberías 13. El Na₂SiF₆ cristaliza en el CDR 1 y se descarga el CDR 1 por el orificio 5 (figura II) o a través del tubo cónico 19 (figura IV). La lejía madre que contiene todavía cristales finos de Na₂SiF₆ fluye a través de la tubería 7 hasta el recipiente 10. El ácido clorhídrico diluído, que puede contener el exceso de NaCl aplicado, en su caso, se descarga en las figuras II-IV por 9. Puede ser conveniente diluir la solución de H₂SiF₆ que se introduce en el CDR 1 previamente con agua. Esto puede hacerse añadiendo esta



5 solución a la lejía madre circulante en el recipiente
 15 (figura III) o alternativamente mezclando esta solu-
 ción con el líquido de lavado aproximadamente hacia la
 mitad de la altura del CDR 18, que se destina al lavado
 (figura IV). El diámetro del CDR 18 puede adaptarse para
 la introducción de líquido a la mitad de su altura, es-
 decir, que dicho diámetro puede ser mayor por encima del
 punto de introducción que por debajo del mismo. Esta si-
 tuación se muestra con mayor detalle en la figura VII,
 a la que se refiere el ejemplo II que aparece más ade-
 lante en esta memoria.

De manera análoga puede prepararse K_2SiF_6 .

15 Como tercera aplicación de la invención,
 puede mencionarse la aplicación en el denominado proce-
 dimiento Somet. (Sondershausen Methanol process, H. Hoppe,
 "A new method for the production of chlorine-free potash
 fertilizers", Proc. of the XVIIth International Congress
 "Chemistry Days 1966" en Chemical Fertilizers, Milán,
 págs. 121-132). En este procedimiento se prepara el
 20 sulfato potásico por conversión de KCl con $MgSO_4$ en agua,
 en dos etapas de reacción:



25 En la última etapa se añade metanol a la
 solución para reducir la solubilidad del K_2SO_4 . En lu-
 gar de metanol pueden utilizarse también etanol, dioxa-
 no, acetona y otros líquidos orgánicos.

De acuerdo con la presente invención puede
 hacerse uso de equipo como el que se presenta en la fi-
 30



gura IV en ambas etapas del procedimiento Somet. La combinación de ambas etapas en tal aparato se presenta esquemáticamente en la figura V. En la primera etapa se utiliza el CDR 51, desde el cual se descarga por su parte superior lejía madre a través de las tuberías 57 y 64. La tubería 57 va a parar al recipiente 60, en el que se disuelve el KCl. La solución obtenida en el recipiente 60 se introduce en el CDR 51 a través de la tubería 61, con ayuda de la bomba 62. La tubería 64 va a parar al recipiente 65, en el que se disuelve el $MgSO_4 \cdot 6H_2O$. La solución obtenida aquí se transporta al CDR 51 por la tubería 66 con ayuda de la bomba 67. Del CDR 51, la schoenita cristalina ($K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6H_2O$) desciende al CDR 68 y se lava en éste con una lejía madre que contiene un líquido orgánico, por ejemplo metanol, la cual lejía madre se obtiene en la segunda etapa del procedimiento. Esta lejía madre se introduce en el CDR 68 por la tubería 71.

Una suspensión de schoenita es transportada desde el CDR 68, pasando por la tubería 70, al recipiente 90, en el que se introducen también KCl y (a través de la tubería 87) una lejía madre descargada por la parte superior del CDR 81. La solución obtenida en el recipiente 90 a mayor temperatura (por ejemplo 50-90°C) se transporta mediante la tubería 91, con ayuda de la bomba 92, al fondo del CDR 81, en el que se introduce también el líquido orgánico, por ejemplo metanol, a través de las tuberías 93. Como resultado de la presencia de metanol, el K_2SO_4 cristaliza y cae al fondo, yendo a parar al CDR 98, en el cual asciende un agua de lavado introducida por

9.1.1970



la tubería 101. El K_2SO_4 se retira como producto por la tubería 100.

En la parte superior del CDR 81 hay un espacio 86 desprovisto de anillos del estator y de discos del rotor, y en el cual pueden precipitarse los cristales finos de K_2SO_4 . De dicho espacio 86, la lejía madre rebosa por la tubería 71, que conduce al CDR 68. En la parte superior del CDR 51 hay un espacio 56 desprovisto de anillos del estator y de discos del rotor, y en el cual pueden precipitarse finos cristales de schoenita. Del espacio 56, rebosa la lejía madre que contiene metanol por la tubería 59, que conduce a la columna de destilación 75. De la columna de destilación 75, una lejía madre exenta de metanol y que contiene, además de agua, principalmente $MgCl_2$, se descarga por la tubería 76. El metanol concentrado (por ejemplo de 85-90% en peso) se descarga de la columna 75 por la tubería 93 que conduce al CDR 81.

Es evidente que por la aplicación de la invención en este procedimiento de conversión se consigue una simplificación considerable, ya que se evitan diversos filtros y depósitos de almacenamiento.

Una cuarta aplicación de la invención se refiere también a otro procedimiento conocido para la preparación de K_2SO_4 (L. Cavalli y M. Maggiore, "Aspectos industriales y técnicos de la recuperación de potasa por medio de singenita", Actas del 17º Congreso Internacional "Días de Química 1966" sobre Abonos Químicos, Milán, págs. 171-177). En este procedimiento la kainita ($K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$) se convierte primeramente en schoenita por tratamiento con una lejía madre obtenida en otro



lugar del procedimiento. La schoenita se separa y extrae con una solución caliente de K_2SO_4 en agua, con lo que se obtiene K_2SO_4 cristalino y queda la lejía madre que se acaba de mencionar, la cual, después de su enfriamiento, se pone en contacto con la kainita. Después de la separación de la schoenita, el líquido contiene todavía aproximadamente el 30% del potasio presente en la kainita inicial. Para recuperar el potasio últimamente mencionado, se añade yeso (dihidrato), lo cual hace que cristalice la singenita ($CaSO_4 \cdot K_2SO_4 \cdot H_2O$). A partir de la singenita, después de la separación de la misma, puede obtenerse una solución de K_2SO_4 por extracción con agua caliente. Esta última solución sirve para la extracción de la schoenita. Las diversas etapas que constituyen este procedimiento, incluyendo la extracción y el lavado de los cristales, pueden llevarse a cabo ventajosamente de acuerdo con la presente invención.

Como ejemplos adicionales de procedimientos en los que se obtiene una separación por cristalización y puede aplicarse ventajosamente la invención, pueden mencionarse:

- Fabricación de pigmentos con post-tratamiento de los precipitados.
- Preparación de $(NH_4)_2SO_4$ a partir de yeso, NH_3 y CO_2 , en la cual se requiere $CaCO_3$ en estado cristalino de grano grueso para su fácil lavado y separación.
- La preparación de fosfato mono-amónico a partir de ácido fosfórico crudo y amónico, en cuyo procedimiento se producen a menu-



5

10

15

20

25

30

do precipitados difícilmente filtrables y lavables de fosfatos complejos de hierro y aluminio. El CDR es muy adecuado para aglomerar tales precipitados, como resultado de lo cual éstos adquieren una velocidad de sedimentación suficiente, por lo que pueden ser lavados en contracorriente. El lavado es de gran importancia práctica cuando se considera la preparación de otros fosfatos puros (por ejemplo, fosfato sódico y polifosfato sódico) a partir del fosfato amónico.

- Preparación de NH_4F a partir de una solución de H_2SiF_6 y NH_3 con precipitación de SiO_2 .

La invención se refiere también al aparato preferido que se describe arriba constituido por dos CDR, de diferente diámetro, estando dispuesto el más ancho verticalmente encima del más estrecho y encontrándose en comunicación directa por su extremo inferior con el más estrecho, en el extremo superior de éste; existiendo en la parte superior del CDR más ancho y en comunicación directa con el mismo un espacio desprovisto de anillos del estator y de discos del rotor; con orificios para introducción y descarga en el fondo de cada CDR o cerca del mismo, en la parte superior del CDR más ancho y en la parte superior de dicho espacio que existe sobre el CDR más ancho. El diámetro interno del CDR más ancho puede estar comprendido, por ejemplo, entre 2 y 5 veces el valor del diámetro interno del CDR más estrecho. Objeto de la inven-

16 EN



ción son también las tuberías de circulación que conectan la parte superior y el fondo del CDR más ancho, tuberías en las cuales están dispuestos recipientes con dispositivos de agitación destinados a la preparación de soluciones de los materiales de partida. Los discos del rotor de ambos CDR pueden montarse usualmente sobre el mismo eje. Un tercer CDR, todavía de diámetro más estrecho que el CDR más estrecho de la combinación que se acaba de describir, puede estar dispuesto verticalmente debajo de este último CDR y en combinación directa con el mismo. El eje en el cual están montados los discos del rotor puede prolongarse a través de los tres CDR. En el fondo del tercer CDR deben existir también orificios para la entrada y salida de sustancias.

EJEMPLO I

Conversión del fosfato de Kola con ácido sulfúrico en ácido fosfórico y sulfato cálcico hemihidrato

Como material de partida se utilizó fosfato de Kola con 50% en peso de CaO y 35% en peso de P_2O_5 . Se convirtieron 20 kg de este fosfato de Kola por hora para lo que fueron necesarios 17,5 kg de H_2SO_4 . Se hizo uso de un aparato como el que se muestra en la figura VI; éste es similar al aparato de la figura IV, con la excepción de que el CDR 18 está conectado por el fondo con un espesador 22, es decir, con un espacio en el que se concentró el hemihidrato suspendido. La suspensión concentrada (30% en peso de hemihidrato, 70% en peso de líquido) sale del espesador 22 por la tubería 23. La tubería 23 con-

9.1.1970

- 17 -

375258

16 ENA
1970

duce a un aparato (no representado) en el cual se re-
cristaliza el hemihidrato a dihidrato. De este último
aparato mencionado retorna una corriente de líquido que
se introduce en el espesador 22 por la tubería 24.

5 Agua, ácido sulfúrico y ácido fosfórico en
cantidades iguales a las que se descargan con la suspen-
sión por la tubería 23, se reintroducen en el espesador
22 por la tubería 24. Se introduce asimismo una cantidad
adicional de agua en el espesador 22, que es igual al
10 consumo de agua. El agua consumida es la cantidad de agua
que sale del procedimiento como componente diluyente del
ácido fosfórico y como agua de cristalización en el hemi-
hidrato. De esta cantidad debe sustraerse la cantidad de
agua introducida en el procedimiento con el ácido sulfú-
-15 rico (con 98% de ácido sulfúrico = 2% de agua). La can-
tidad adicional de agua introducida por la tubería 24
puede utilizarse previamente para lavar el dihidrato cuan-
do éste se separa por filtración o centrifugación.

 Asimismo, se puede añadir por la tubería
20 24 una parte de la cantidad de ácido sulfúrico necesaria
para la conversión. El resto del ácido sulfúrico se sumi-
nistra por las tuberías 13.

 En la tabla que se da a continuación, se re-
cogen datos correspondientes a experimentos conducentes
25 a ácido fosfórico de dos concentraciones, puro o conte-
niendo algo de ácido sulfúrico.

 El líquido del fondo del CDR 18 contenía
en todos los casos 10% en peso de P_2O_5 y 15% en peso de
 H_2SO_4 . La temperatura en el recipiente 10 era de 105°C,
30 en el CDR 1 de 105°C, en el CDR 18 por término medio de 85°C.



Tabla I

	A	B	C	D
P ₂ O ₅ en el ácido fosfórico producido	40	40	40	40
% en peso calculado sobre H ₃ PO ₄ + H ₂ O				
H ₂ SO ₄ en el ácido fosfórico producido	0	2	0	2
Consumo de agua, kg/h	9,45	9,45	5,95	5,95
Cantidad de H ₂ SO ₄ suministrada por las tuberías 13, kg/h	15,14	15,49	16,12	16,40
Cantidad de H ₂ SO ₄ suministrada por la tubería 24, kg/h	2,36	2,36	1,38	1,38
Cantidad de CaO que se disuelve en ácido en el recipiente 10 junto con cantidad de CaO que se convierte en CaSO ₄ en el recipiente 10, calculada en % en peso referido al ácido.	4,0	5,14	3,0	4,14
Cantidad de ácido al recipiente 10, kg/h	250,0	195,0	333,0	242,0
CaO, disuelto en el recipiente 10, kg/h	10,0	7,80	10,0	7,24
CaO, precipitado como hemihidrato en el recipiente 10, kg/h	0	2,20	0	2,76
<u>Dimensiones del aparato</u>				
CDR 1	(longitud sin el espacio 6, cm	70	70	70
	{ diámetro interno de la columna, cm	25	25	35
	(número de compartimientos	7	7	10
	(diámetro interno de los anillos del estator, cm	20	20	28
CDR 18	(diámetro de los discos del rotor, cm	15	15	22
	(longitud, cm	23	23	36
	{ diámetro interno de la columna, cm	10	10	10
	(número de compartimientos	7	7	11
Altura del espacio 6, cm	7	7	7	7
	6	6	6	6
Velocidad de agitación, rotaciones por minuto	30	30	30	30
Proporción relativa de velocidades de flujo: CDR 1 / CDR 18	200	200	200	200
	3	2,3	3	2,2

375258

375258

TABLA I

		A
P ₂ O ₅ en el ácido fosfórico producido	% en peso calculado sobre H ₃ PO ₄ + H ₂ O	40
H ₂ SO ₄ en el ácido fosfórico producido		0
Consumo de agua, kg/h		9,45
Cantidad de H ₂ SO ₄ suministrada por las tuberías 13, kg/h		15,14
Cantidad de H ₂ SO ₄ suministrada por la tubería 24, kg/h		2,36
Cantidad de CaO que se disuelve en ácido en el recipiente 10 junto con cantidad de CaO que se convierte en CaSO ₄ en el recipiente 10, calculada en % en peso referido al ácido.		4,0
Cantidad de ácido al recipiente 10, kg/h		250,0
CaO, disuelto en el recipiente 10, kg/h		10,0
CaO, precipitado como hemihidrato en el recipiente 10, kg/h		0
 <u>Dimensiones del aparato</u>		
CDR 1	(longitud sin el espacio 6, cm	70
	(diámetro interno de la columna, cm	25
	(número de compartimientos	7
	(diámetro interno de los anillos del estator, cm	20
	(diámetro de los discos del rotor, cm	15
CDR 18	(longitud, cm	23
	(diámetro interno de la columna, cm	10
	(número de compartimientos	7
	(diámetro interno de los anillos del estator, cm	7
	(diámetro de los discos del rotor, cm	6
Altura del espacio 6, cm		30
Velocidad de agitación, rotaciones por minuto		200
Proporción relativa de velocidades de flujo: CDR 1 / CDR 18		3

375258



ABLA I

	A	B	C	D
lo sobre	40	40	40	40
	0	2	0	2
	9,45	9,45	5,95	5,95
13, kg/h	15,14	15,49	16,12	16,40
4, kg/h	2,36	2,36	1,38	1,38
reci- lierte en so refe-	4,0	5,14	3,0	4,14
	250,0	195,0	333,0	242,0
	10,0	7,80	10,0	7,24
nte	0	2,20	0	2,76
	70	70	70	70
	25	25	35	35
	7	7	10	10
l	20	20	28	28
cm	15	15	22	22
	23	23	36	36
	10	10	10	10
	7	7	11	11
l	7	7	7	7
cm	6	6	6	6
	30	30	30	30
	200	200	200	200
R 1 /	3	2,3	3	2,2



EJEMPLO II

Preparación del fluosilicato sódico (150 kg/h)

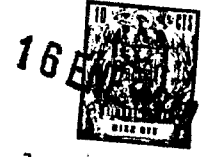
El aparato se representa esquemáticamente en la figura VII. En dicha figura, 111 es un CDR, en el cual se hace reaccionar H_2SiF_6 con NaCl. El Na_2SiF_6 precipitado cae al fondo del CDR 111, pasando sucesivamente a través del CDR 112 y del CDR 113, los cuales están destinados al lavado del Na_2SiF_6 . Por la tubería 114 se introducen en el fondo del CDR 112 460 kg de solución al 25% en peso de H_2SiF_6 en agua. Por el fondo del CDR 113 se introducen cada hora 360 kg de agua de lavado, mediante la tubería 115. El Na_2SiF_6 producido se descarga por la tubería 116.

Una parte de la lejía madre asciende desde el CDR 111 al espacio 117, el cual está desprovisto de discos del rotor y anillos del estator y en el cual pueden caer al fondo los finos cristales presentes. La lejía madre que está exenta de cristales se descarga por la tubería 118 (composición: 345 kg de agua de la solución de H_2SiF_6 , 360 kg de agua de lavado, 58 kg de HCl, 16 kg de NaCl, en total 779 kg, peso específico 1,15).

La lejía madre (1.530 litros por hora), que contiene todavía Na_2SiF_6 sale del CDR 111 por la parte superior a través de la tubería 119 pasando al recipiente provisto de agitación 120, en el cual se disuelven también 110 kg de NaCl por hora, sale del recipiente 120 por el fondo y es transportado por la tubería 121, con ayuda de la bomba 122, al fondo del CDR 111.

La solución concentrada de H_2SiF_6 en este ejemplo se diluye con agua de lavado a fin de evitar al-

9.1.1970



tas concentraciones del ión SiF_6^- ; a este fin se introdujo la solución en el aparato por un punto en el que la concentración de iones sodio había disminuído ya tanto que en dicho punto no podía precipitar en absoluto Na_2SiF_6 . La velocidad de agitación en todos los CDR ascendió a 120 rpm.

TABLA II

Dimensiones (cm)	CDR 111	CDR 112	CDR 113	Recipiente 117
10 Diámetro de la columna (interno)	90	40	25	90
Diámetro de los anillos del estator (interno)	63	28	17,5	-
Diámetro de los discos del rotor	40	20	13	-
15 Longitud de columna	140	87,5	70	50
Número de compartimientos	7	7	7	-

Esta solicitud que corresponde a la presentada en Holanda, el 10 de Enero de 1969, bajo el número 6900394, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.



- REIVINDICACIONES -

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:

5 1.- Procedimiento para la preparación de productos químicos en el que se mezclan líquidos, produciéndose así una fase líquida y en el que como consecuencia de dicho mezclado tiene lugar una reacción entre iones que da por resultado un precipitado cristalino, 10 caracterizado por el hecho de que el mezclado se lleva a cabo en un CDR, en el cual se mantiene una corriente ascendente, yendo al fondo las fracciones más gruesas de los cristales producidos y ascendiendo las fracciones más finas.

15 2.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que el líquido que se encuentra en la parte superior del CDR entra en un espacio en el que no se efectúa agitación alguna y en el que la velocidad ascendente es menor que la existente 20 en el CDR, de tal manera que las finas fracciones cristalinas presentes caen al fondo.

25 3.- Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por el hecho de que la lejía madre descargada se utiliza enteramente o en parte para la preparación de soluciones de materiales ini-

9.1.1970

- 22 - 375258



ciales.

5 4.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 3, caracterizado por el hecho de que la lejía madre que se utiliza para la preparación de soluciones de materiales iniciales no se ha liberado de fracciones más finas del precipitado cristalino.

10 5.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que el producto de sedimentación cristalino que se descarga del CDR por el fondo se purifica en un segundo CDR por medio de una corriente ascendente de líquido.

15 6.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5, caracterizado por el hecho de que el segundo CDR está dispuesto debajo del primero y está en comunicación directa con él.

7.- Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 5 ó 6, caracterizado por el hecho de que la corriente ascendente del segundo CDR es más lenta que la del primer CDR.

20 8.- Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 5-7, caracterizado por el hecho de que el segundo CDR tiene un diámetro menor que el del primer CDR.

25 9.- Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por el hecho de que se introducen en el primer CDR ácido sulfúrico y una solución que contiene iones calcio y fosfato, obteniéndose dicha solución por reacción de fosfato crudo con ácido fosfórico.

10.- Procedimiento de acuerdo con la rei-

30
9.1.1976

25 ABR 1972



vindicación 9, caracterizado por el hecho de que la lejía madre descargada del CDR por la parte superior y que contiene todavía cristales finos de yeso se utiliza para la disolución del fosfato cálcico crudo y se introduce subsiguientemente en el CDR por el fondo.

5

11.- Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por el hecho de que una solución de una sal de un metal alcalino y una solución de H_2SiF_6 se introducen el primer CDR.

10

12.- Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por el hecho de que una solución acuosa de sulfato magnésico, una solución acuosa de cloruro potásico y una lejía madre indentificada además en esta reivindicación y que contiene un líquido orgánico que es miscible con agua, se introducen en un primer CDR, cristalizando y precipitando la sal doble $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6H_2O$ en dicho CDR, lavándose subsiguientemente la sal doble precipitada con dicha lejía madre y disolviéndose en agua junto con cloruro potásico, e introduciéndose la solución así obtenida en un segundo CER en el que también se introduce el líquido orgánico que es miscible con agua, precipitando en dicho segundo CDR sulfato potásico cristalino, utilizándose la lejía madre resultante en dicho segundo CDR para lavar el precipitado obtenido en dicho primer CDR e introduciéndose subsiguientemente en dicho primer CDR.

15

20

25

13.- Procedimiento para la preparación de productos químicos en el que se mezclan líquidos.

Tal y como se ha descrito en la memoria que

30

19.4.72

25



antecede, representado en los dibujos que se acompañan y para los fines que se han especificado.

La presente memoria consta de veinticinco hojas escritas a máquina por una sola cara.

5

Madrid,
P.A.

25 ABR. 1972

Alberto de Elizaburu
Por Poderes

375258

19.4.72
MCM

375258

168

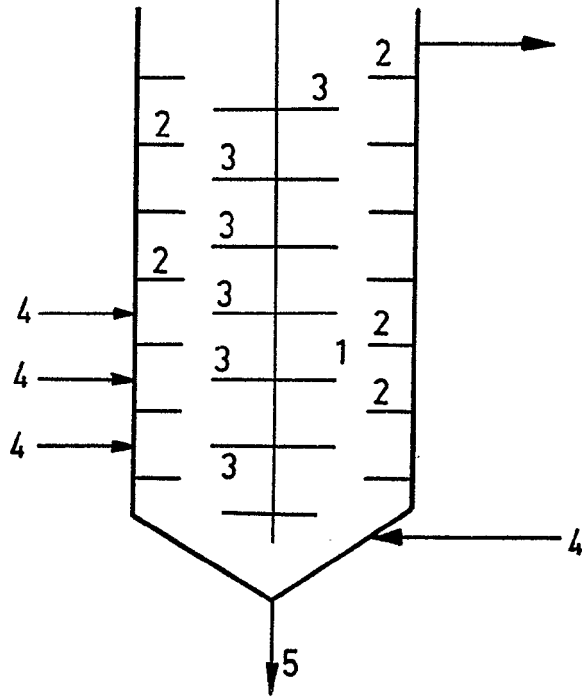


FIG. 1

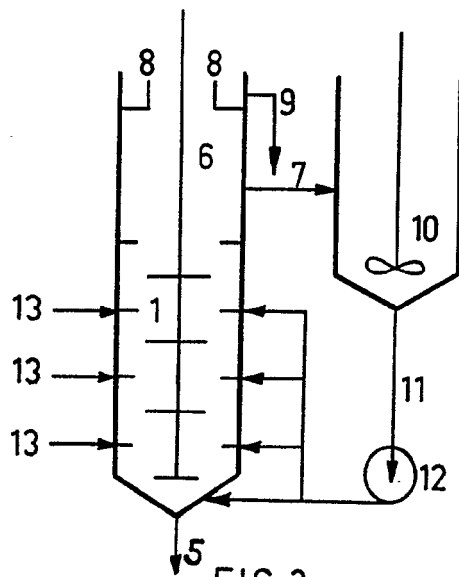


FIG. 2

Albert de Vries
For Patent

375258

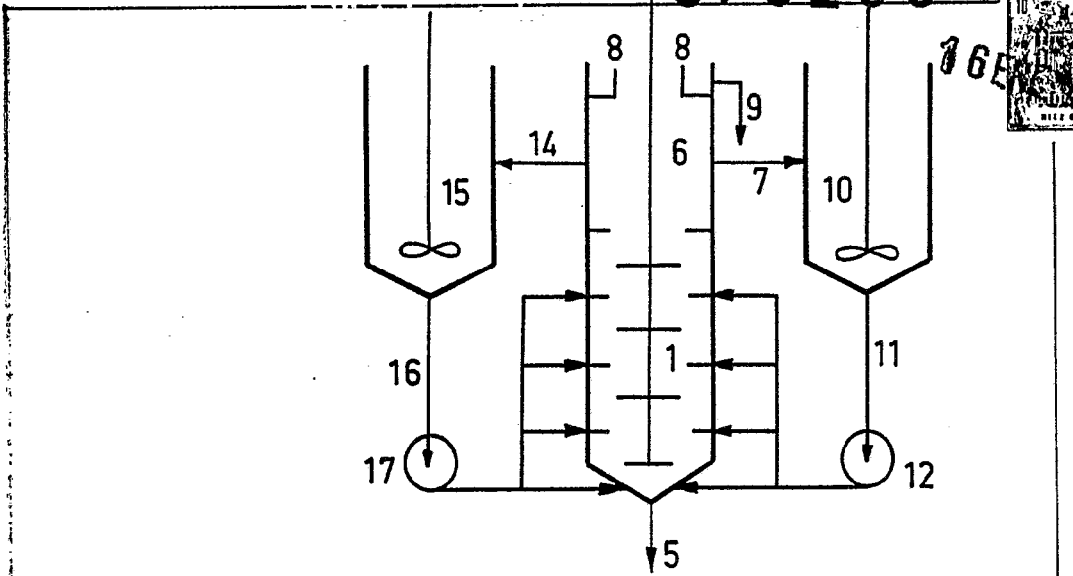


FIG. 3

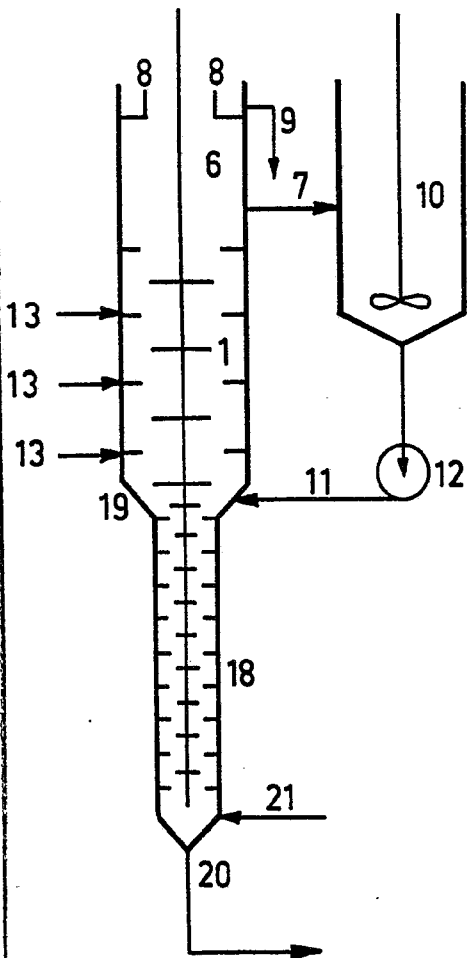


FIG. 4

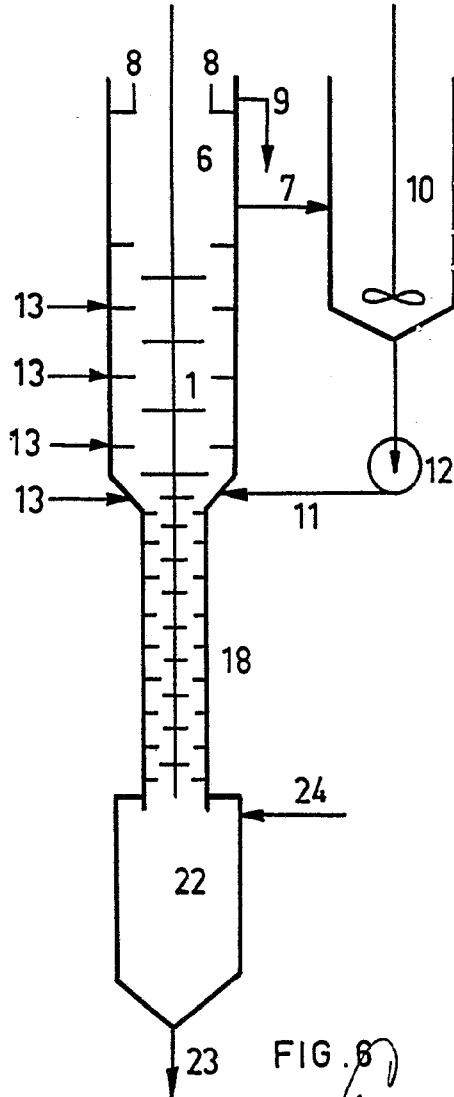


FIG. 5

Alberio de ...
Por Poder.

375258

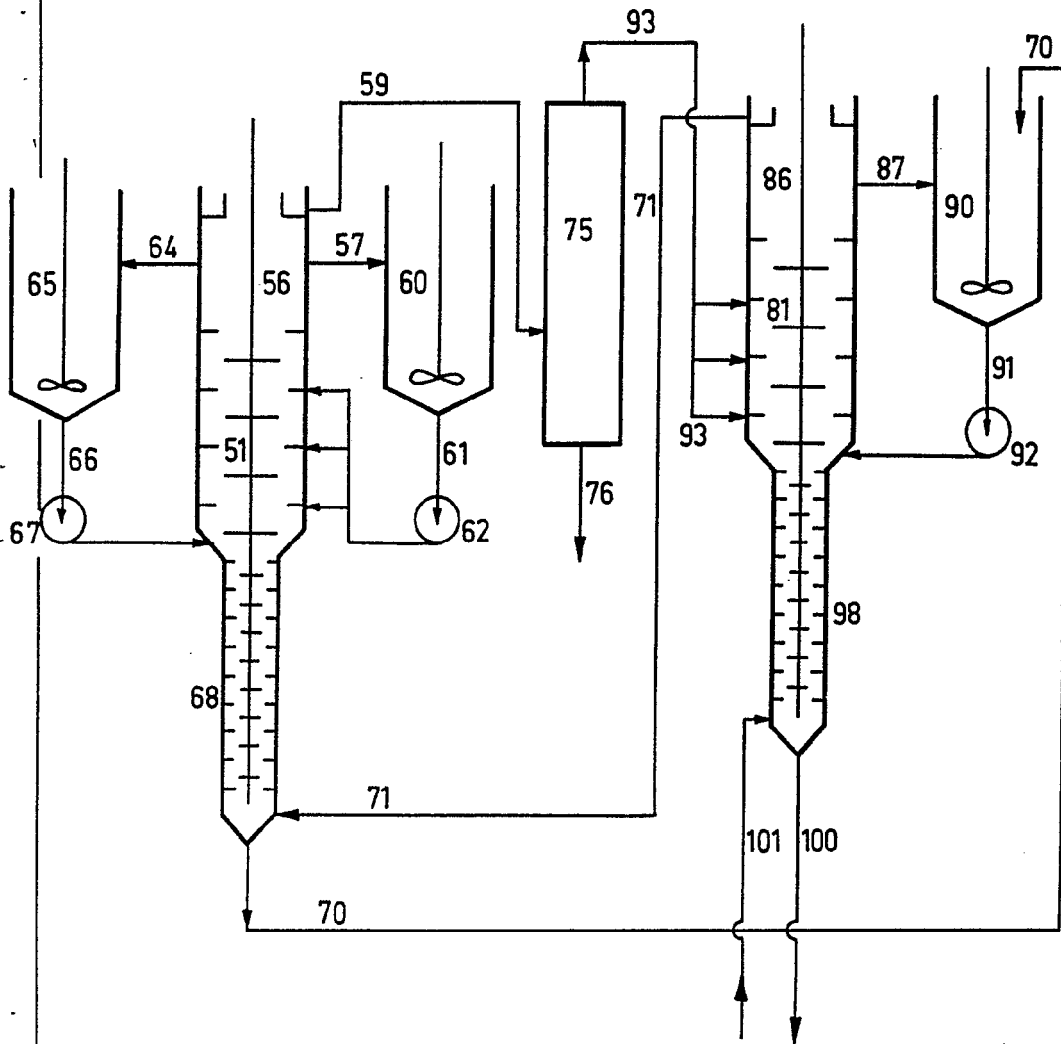


FIG. 5

Albert de Elzaburu
For Pous.

