

400819

PATENTE DE INVENCION

Case No. 23.645.

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE _____
SUBCLASE _____

15 MAR 1972



## Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA DEFLUORACION DE ACIDO FOSFORICO  
DE PROCESO HUMEDO.

*Solicitante* AMERICAN CYANAMID COMPANY, entidad norteamericana,  
residente en Berdan Avenue, Township of Wayne,  
Estado de New Jersey, EE.UU. de A.

Int. Cl.<sup>2</sup> C 01 B

La presente invención se refiere a un nuevo procedimiento para la defluoración de ácido fosfórico, obtenido por el procedimiento húmedo, que contiene una cantidad indeseable de fluor. El procedimiento consiste

5. en mezclar con dicho ácido una cantidad de sílice, que

400819



- 2 -

- es por lo menos estequiométricamente equivalente al fluor contenido en el mismo, y de preferencia entre 0,8 y 2,0 kg de sílice por cada kilogramo de fluor contenido, calentar la mezcla hasta una temperatura comprendida entre 76,7 y 127°C, pero por debajo del punto de ebullición de dicha mezcla, poner íntimamente en contacto dicha mezcla con un gas inerte tal como aire, CO<sub>2</sub>, vapor, nitrógeno o argón, pero de preferencia aire, para separar de la misma los fluoruros de sílice volatilizados que se producen mediante dicho tratamiento, y retirar dichos fluoruros volatilizados de la presencia de dicha mezcla con el fin de impedir que se vuelvan a mezclar con el ácido sometido a tratamiento.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- En los últimos años se ha presentado una necesidad sustancial de fosfatos que sean apropiados para el uso en la preparación de materiales tales como fosfatos de calcio que se deben emplear como suplementos para alimentos de animales. Lamentablemente, la roca de fosfato, de la cual se prepara dicho ácido fosfórico, contiene cantidades significativas de fluor. Para la producción de fertilizantes para plantas y suplementos para alimentos de animales, de alta calidad, se debe reducir el nivel de fluor de modo que sea menor de 1 parte en peso de fluor por cada 100 partes en peso de fósforo. En consecuencia, se han desarrollado numerosos procedimientos

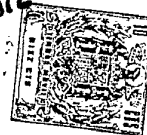


400819

en una tentativa para producir ácido fosfórico por procedimiento húmedo defluorado, en una manera conveniente y económica.

- Uno de los métodos que han sido desarrollados, para producir la defluoración del ácido fosfórico, obtenido por procedimiento húmedo, consiste en la adición de sílice al ácido fosfórico en ebullición con el fin de separar los fluoruros en forma de  $\text{SiF}_4$  gaseoso. Se ha tropezado con varios problemas en un procedimiento de esta clase. El uso de altas temperaturas, como las que se requieren al hacer hervir el ácido fosfórico de procedimiento húmedo, necesita el empleo de un equipo costoso resistente a la corrosión, así como también energía sustancial. Además, se ha comprobado que cuando se intenta reducir la concentración de fluor en el ácido de procedimiento húmedo, preparado con materiales tales como la roca de fosfato de Florida, la defluoración subsiste a una concentración de fluor de aproximadamente 0,4 %.
5. Se ha comprobado que se puede lograr la defluoración de ácido fosfórico de procedimiento húmedo, que contiene cantidades indeseables de fluor, mezclando el ácido con una cantidad de sílice que es por lo menos estequiométricamente equivalente al fluor que se debe separar del mismo y calentando la mezcla de ácido
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

15 MAR. 1972



- 4 -

400819

- y sílice en la gama de aproximadamente 75 a 105°C por debajo del punto de ebullición de la mezcla. La separación de fluor en forma de  $\text{SiF}_4$  se logra entonces estableciendo una interfase gas-líquido con la mezcla calentada en la que dicha interfase es suficiente para establecer una relación de purificación de aproximadamente 0,5 a 20. Se retira entonces el  $\text{SiF}_4$  vaporizado fuera de la presencia de la mezcla de ácido mientras se mantiene su temperatura por encima de la temperatura de condensación del  $\text{SiF}_4$ .
- 5.
- 10.

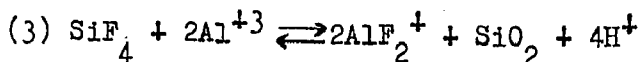
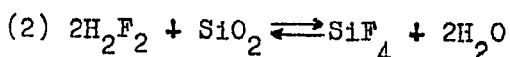
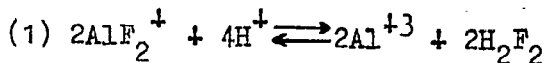
- Se ha comprobado que cuando se prepara ácido fosfórico, de procedimiento húmedo, a partir de roca de fosfato que contiene cantidades sustanciales de aluminio, el fluor contenido en el ácido fosfórico está presente en formas de complejos de fluoruro de aluminio tales como iones de  $\text{AlF}_2^{+1}$  y  $\text{AlF}^{+2}$ . Se cree que es la existencia de estos complejos lo que hace tan difícil la separación de tetrafluoruro de silicio con respecto al ácido generado de roca de fosfato de Florida, en comparación con el que se prepara a partir de roca Europea sustancialmente libre de aluminio.
- 15.
- 20.

- El esquema de reacción que prevalece cuando se agrega sílice a ácido fosfórico de procedimiento húmedo que contiene aproximadamente 0,8 a 2,2 % o más, en peso, de aluminio disuelto, puede expresarse mediante
- 25.

400819



las siguientes ecuaciones:



5. Se expresa la reacción directa total mediante la reacción de (1) y (2) según se mencionó más arriba. Se expresa la reacción inversa total mediante la precedente reacción (3). De acuerdo con las precedentes ecuaciones, se puede ver que cuando aumenta la concentración de SiF<sub>4</sub> disuelto (que existe probablemente como SiF<sub>6</sub><sup>-2</sup>), el equilibrio expresado en la reacción (3) se desplaza hacia la derecha favoreciendo la formación de complejos de aluminio lo cual excluye la posibilidad de separar el fluor por volatilización.
- 10.
15. El régimen de defluoración instantánea se relaciona con la concentración de silicio disuelto y la relación de purificación. En cualquier intervalo breve de tiempo determinado, la cantidad de fluor que se transfiere al gas inerte en un procedimiento de rociado con reciclo, como el descrito más arriba, debe ser igual a la cantidad de fluor que se pierde por el ácido. Se puede expresar esto mediante las siguientes ecuaciones:
- 20.

$$M \cdot \frac{dF}{dt} = mn (2,71 X) \quad \text{Ecuación 1}$$



400819

6

$$\frac{\left(\frac{dF}{dt}\right)}{2,71 X} = \frac{mn}{M} \quad \text{Ecuación 2}$$

5. donde  $\frac{dF}{dt}$  es el régimen de defluoración; X es la concentración del silicio disuelto; 2,71 es la relación en peso entre fluor y silicio en el  $SiF_4$ ; y  $\frac{mn}{M}$  es la relación de purificación.

10. La ecuación 2 es una expresión general que se puede utilizar en el análisis de los métodos tanto de rociado como de regado y de rociado-regado descritos más arriba. En los procedimientos del tipo de regado, en que resulta físicamente imposible medir la relación de purificación, se la puede determinar mediante el uso de estas ecuaciones, midiendo el régimen de defluoración y de concentración de silicio disuelto en cualquier momento determinado.

15. La defluoración del ácido fosfórico de procedimiento húmedo, que contiene elevadas concentraciones de aluminio, se puede describir mejor mediante la siguiente ecuación 3. Se deriva esta ecuación mediante la precedente ecuación 1 cinética y los balances de material del procedimiento. La ecuación es la siguiente:

$$\frac{d^2F}{dt^2} = \frac{2,71 mn}{M} k_1 F - (k_3 [Al^{+3}] + \frac{mn}{M}) \frac{dF}{dt} \quad \text{Ecuación 3}$$

400819



Se puede expresar la concentración de silicio disuelto despejando su valor de la ecuación 1 precedente:

$$X = - \frac{M}{2,71 \text{ mn}} \cdot \frac{dF}{dt} \quad \text{Ecuación 4}$$

5. Se pueden encontrar experimentalmente los valores de las constantes de la invención directa para diferentes concentraciones de  $Al_2O_3$  y temperaturas, observando la cinética de la defluoración de tandas pequeñas de ácido en el laboratorio bajo condiciones de relaciones de purificación extremadamente elevadas, en cuyo caso

10. la concentración de silicio disuelto en el ácido se aproxima a 0 y la expresión cinética se convierte en:

$$- \frac{dF}{dt} = k_1 F \quad \text{Ecuación 5}$$

15. Se encuentra el valor de la constante de régimen de reacción inversa  $k_3$  midiendo  $\frac{dF}{dt}$ ,  $\frac{d^2F}{dt^2}$  y X en cualquier momento determinado desde el comienzo de la defluoración y utilizando entonces estos datos en las ecuaciones 2 y 3 precedentes. Los datos obtenidos por defluoración experimental y operaciones simuladas en computadora, se encuentran en concordancia muy estrecha.

20. La cantidad preferida de sílice que se utiliza al poner en práctica la presente invención es aproximada-



400819

mente 0,8 a 2,0 kg de sílice por cada kilogramo de fluor contenido en el ácido que se desea defluorar.

Se prefiere también utilizar sílice que tiene un área superficial de aproximadamente 10 a 500 m<sup>2</sup>/g. En general se prefiere utilizar sílice de diatomeas o gel de sílice secado por rociado como fuente de sílice.

5.

El gas inerte preferido es aire; sin embargo, en lugar del mismo, o en combinación con el mismo, se pueden emplear otros gases inertes tales como anhídrido carbónico, nitrógeno, argón y similares.

10.

Al poner en práctica la presente invención, se puede lograr convenientemente la separación de SiF<sub>4</sub> mediante uno de tres métodos.

15.

El primer método de la presente invención consiste en la transferencia en masa de ácido rociándolo en una corriente de gas inerte. Se puede lograr esto, por ejemplo, equipando un recipiente, que contiene M litros de ácido que se debe defluorar, con medios para reciclar m litros de ácido por hora a través de una corriente de gas inerte, en que el ácido reciclado afecta la forma de una pluralidad de rociados de suficiente cantidad y tamaño para establecer la relación de purificación indicada más arriba.

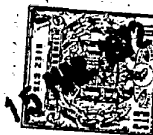
20.

25.

El segundo procedimiento consiste en el uso de un regado con una corriente de gas inerte, de modo

400819

- 9 -



- que las burbujas de gas sean de tamaño suficientemente pequeño para establecer la relación de purificación indicada más arriba. Se puede lograr esto introduciendo una corriente de gas en la base de un agitador de paletas a turbina de alta velocidad. En este caso,  $M$  es el volumen total de ácido que se debe defluorar;  $m$  es el volumen que se pone en contacto con aire por hora; y  $n$  es la fracción de silicio disuelto que se separa con respecto al ácido por purificación. Resulta evidente que los valores de  $n$  pueden estar comprendidos entre 0 y 1 de acuerdo al área de interfase ácido/gas que se ha creado.
- 5.
- 10.

- El tercer procedimiento que se puede utilizar al poner en práctica la presente invención utiliza una combinación de regado con un gas inerte y un reciclo de rociado de ácido de acuerdo con lo descrito en los métodos uno y dos anteriores.
- 15.

- El régimen de defluoración instantánea está relacionado con la concentración de silicio disuelto y la relación de purificación. En cualquier intervalo breve de tiempo determinado, la cantidad de fluor que se transfiere al gas inerte en un procedimiento de regado con reciclo como el descrito anteriormente, debe ser igual a la cantidad de fluor perdido por el ácido.
- 20.

25. La cantidad preferida de sílice que se utili-



za al poner en práctica la presente invención es aproximadamente 0,8 a 2,0 kg de sílice por cada kilogramo de fluor contenido en el ácido que se desea defluorar. Se prefiere emplear también sílice que tiene un área superficial de aproximadamente 10 a 500 m<sup>2</sup>/g. En general se prefiere utilizar sílice de diatomeas o gel de sílice secado por rociado como fuente de sílice.

5. El gas inerte preferido es aire; sin embargo, en lugar del mismo, o en combinación con el mismo, se pueden utilizar otros gases inertes tales como anhídrido carbónico, nitrógeno, argón y similares.

10. Se ilustra la presente invención mediante los siguientes ejemplos. Los porcentajes y partes en la precedente descripción y los siguientes ejemplos son en cada caso en peso, a menos que se indique lo contrario.

15. Ejemplo 1

20. Se defluora, a 85°C, una muestra de 4.000 g de ácido fosfórico de procedimiento húmedo que contiene 1,46 % de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y 0,85 % de F en un recipiente regado con aire que está provisto de una turbina de un diámetro de 5,08 cm que gira a una velocidad de 350 r.p.m. Se agrega una cantidad estequiométrica de tierra de diatomeas. La relación de regado con aire es de 0,5 lt/min. Se reúnen los datos cinéticos de defluoración de acuerdo con lo indicado en la tabla 1. Se obtiene la cons-

25.

400819

- 11 -



- tante de régimen de reacción directa  $k_1$ , a partir de la cinética de defluoración de una operación separada en la cual se emplea una relación de purificación extremadamente elevada. De acuerdo con los datos de la tabla 1 se calcula los valores de  $\frac{dF}{dt}$  y  $\frac{d^2F}{dt^2}$  en el momento  $t = 3$  hr.
- 5.

Utilizando las ecuaciones 2 y 3, se calcula entonces que los valores de la relación de purificación  $\frac{m}{M}$  y la constante de régimen de reacción inversa  $k_3$  son 1,54 y 12,2, respectivamente.

10. Se lleva entonces a cabo una operación de defluoración simulada empleando una computadora analógica y los valores de relación de purificación y constante de régimen inversa que se obtuvieron más arriba. La comparación de los datos cinéticos de las operaciones experimental y simulada, están indicados en las figuras 1 y 2, respectivamente.
- 15.

En las abscisas de la figura 1 se ha representado tiempo en horas y en ordenadas tanto por ciento de fluor, en esta figura, ●, son los datos experimentales y ○ son los datos del modelo.

20. En las abscisas de la figura 2 se ha representado tiempo en horas y en ordenadas tanto por ciento de  $Si^{+4}$ , en esta figura, ●, son los datos experimentales y ○ son los datos del modelo, la temperatura es de 85°C.



TABLA I

Tiempo, hr t	% Fluor F	% Si <sup>+4</sup> X
0,0	0,85	0
0,5	0,76	--
1,0	0,63	0,0467
1,5	0,58	0,0373
2,0	0,49	0,028
3,0	0,39	0,0186
4,0	0,32	0,014
5,0	0,30	0,0093
6,0	0,26	0,00467
8,0	0,20	--

Ejemplo 2

15. Se lleva a cabo una operación de defluoración similar a la precedente, a 105°C, utilizando un ácido de procedimiento húmedo que contiene 1,48 % de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y 1,03 % de F. De acuerdo con los datos cinéticos de defluoración se calcula  $\frac{dF}{dt}$  y  $\frac{d^2F}{dt^2}$  en el momento t = 1 hr. Se obtiene
20. el valor k<sub>1</sub> de 1,45 a 105°C en base a una operación de defluoración llevada a cabo por separado en el cual se emplea una relación de purificación extremadamente elevada. En base a estos datos se calcula que los valores de k<sub>3</sub> y  $\frac{mn}{M}$  son 468 y 3,334, respectivamente.
25. Se lleva a cabo una operación simulada utilizan-

400819



- 13 -

do los valores de  $k_3$  y  $\frac{mn}{M}$  precedentes. En las figuras 3 y 4 se indican los resultados de las defluoraciones experimental y simulada. Los datos se encuentran en excelente concordancia.

5. En la figura 3 se ha representado, en abscisas, tiempo en horas y, en ordenadas, tanto por ciento de fluor.

Los puntos • corresponden a valores experimentales y los puntos o a valores calculados.

La turbina giraba a 360 r.p.m.

10. Se lleva a cabo una cantidad de otras operaciones de defluoración simulada para investigar el efecto de diferentes relaciones de purificación a 85 y 105°C. De acuerdo con los resultados obtenidos se traza la figura 5. Este trazado demuestra lo crítico de la relación de purificación y la relación  $\frac{F}{Si}$  en el ácido, sobre el tiempo de defluoración.

15. En la figura 5 se ha representado, en abscisas, la relación de purificación  $\frac{mn}{M}$  por hora, en el eje de ordenadas de la izquierda relación  $\frac{F}{Si}$  en una hora, y en el eje de ordenadas de la derecha, el tiempo de defluoración en horas.

### Ejemplo 3

20. La figura 6 muestra los datos cinéticos de defluoración de diversas operaciones en las cuales se defluora ácido fosfórico de procedimiento húmedo, que contiene di-

25.



versas concentraciones de  $Al_2O_3$ , con una relación de purificación de aproximadamente 6 y una temperatura de aproximadamente  $85^{\circ}C$ .

5. Los datos demuestran claramente el efecto de retardo de la concentración de aluminio disuelto sobre los regímenes de defluoración. También indican que, para alcanzar defluoración en el mismo periodo de tiempo para ácidos de diferentes contenidos de  $Al_2O_3$ , un ácido que tiene una mayor concentración de aluminio disuelto requerirá el uso de una mayor relación de purificación.

10. En la figura 6 se ha representado, en abscisas, tiempo en horas, y en ordenadas, tanto por ciento de fluor; la línea  $\bullet$  corresponde a un 1,08 % de  $Al_2O_3$ ; la línea  $\square$  corresponde a un 1,62 % de  $Al_2O_3$ ; la línea  $\Delta$  corresponde a un 2,16 % de  $Al_2O_3$  y la línea  $\circ$  corresponde a un 2,66 % de  $Al_2O_3$ .

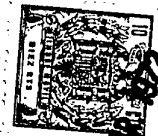
#### Ejemplo 4

20. La figura 7 muestra tres defluoraciones simuladas que se llevan a cabo con el uso de la computadora analógica de acuerdo con lo descrito más arriba para las composiciones de ácido y condiciones operativas del ejemplo 1, con la excepción de que se cambia las relaciones de purificación. Se lleva a cabo la Operación A, que comprende a la curva  $\bullet$ , a una relación de purificación de 0,15; la Operación B que comprende a la curva  $\circ$ , con una relación de

25.

400819

- 15 -



15 MAR 1952

5. purificación de 0,5; y la Operación C, que comprende a la curva ■, con una relación de purificación de 15,43. Los tiempos de defluoración que se necesitan para reducir las concentraciones de fluor en los ácidos a 0,2 % en la Operación C y en la Operación B son 3,6 y 19 hr, respectivamente; en cambio, la concentración de fluor del ácido a las 20 hr de tiempo en la Operación A es todavía de solamente 0,35 %.

10. En esta figura se ha representado, en abscisas, tiempo en horas, y en ordenadas tanto por ciento de fluor.

15. En la figura 8 se muestran las concentraciones de silicio disuelto en el ácido para las Operaciones A y C. Estos resultados demuestran nuevamente la importancia de mantener bajas concentraciones de silicio en el ácido para obtener altos regímenes de defluoración.

En esta figura se ha representado, en abscisas, tiempo en horas, y en ordenadas tanto por ciento de  $Si^{+4}$ .

20. La curva ● corresponde a una relación de purificación de 0,1543 y la curva ■ corresponde a una relación de purificación de 15,43.

#### Ejemplo 5

25. Se lleva a cabo esta operación de defluoración por tanda, utilizando el procedimiento de la presente invención, para demostrar la importancia de los niveles de concentración de silicio disuelto sobre los regímenes de

400819



defluoración a dos diferentes relaciones de purificación. Durante las primeras 1,5 hr de la operación, se emplea una elevada relación de purificación de 25. En el resto de la operación por tanda, se disminuye la relación de purificación a 0,3, reduciendo para ello la velocidad del agitador desde 1.800 a solo 60 r.p.m.

5.

En cada caso se lleva a cabo la defluoración sobre una muestra de ácido de 4.000 g que utiliza un régimen de aire de 0,5 lt/min y una temperatura de reacción de 85°C.

10.

La concentración de  $Al_2O_3$  es 1,46 %.

En la figura 9 se indica los resultados alcanzados, mostrándose graficamente la manera en que se produce la disminución del régimen de separación de fluor y el aumento de la concentración de silicio disuelto.

15.

En esta figura se ha representado, en abscisas, tiempo en horas, en el eje de ordenadas de la izquierda, tanto por ciento de fluor, y en el eje de ordenadas de la derecha, concentración en tanto por ciento de  $Si^{+4}$ . Los puntos • corresponden a una relación de purificación de 0,3 y una velocidad de agitación de 60 r.p.m. Los puntos o corresponden a una relación de purificación de 25 y a una velocidad de agitación de 1.800 r.p.m.

20.

#### Ejemplo 6

Mediante el procedimiento de la presente invención se lleva a cabo una defluoración por tanda experimental de

25.

400819



- 17 -

4.000 g de ácido de procedimiento húmedo a 105°C y diferentes cantidades de revoluciones de la turbina de 5,08 cm de diámetro y un regado con aire de 0,5 lt/min.

Se calcula relaciones de purificación mediante el uso de las ecuaciones 2 y 3.

5.

Mediante el trazado de los datos así obtenidos, según se ilustra en la figura 10, se muestra gráficamente el efecto de las variaciones de las relaciones de purificación que se logran al variar la interfase gas-líquido mediante la velocidad de la turbina.

10.

En la figura 10 se ha representado, en abscisas, tiempo en horas, y en ordenadas, tanto por ciento de fluor. La curva  $\Delta$  corresponde a una relación de purificación de 0,5 y a una velocidad de agitación de 60 r.p.m.; la curva x a una relación de purificación de 3,3 y a una velocidad de agitación de 350 r.p.m.; la curva o a una relación de purificación de 8,0 y a una velocidad de agitación de 450 r.p.m.; y la curva  $\bullet$  a una relación de purificación de 25 y a una velocidad de agitación de 1.800 r.p.m.

15.

20.

#### Ejemplo 7

Los siguientes ensayos demuestran la necesidad de proveer el domo del reactor, etc, con medios calentadores adicionales para evitar condensación y descomposición del  $\text{SiF}_4$  sobre sus superficies.

25.

En estos ensayos, se dispone en un frasco el áci-



- do que tiene un contenido de  $P_2O_5$  de aproximadamente 51 % y que contiene 1,77 % de fluor, y se mezcla con sílice de diatomeas en una cantidad estequiometricamente equivalente al fluor presente. Se hace burbujear aire a través del ácido agitado a razón de 1 lt/min/1.000 g de ácido, y se mantiene a la mezcla a  $85^{\circ}C$ ,  $\pm 7^{\circ}C$ , durante este tratamiento. Los datos así obtenidos demuestran que, después de aproximadamente 11 hr, se detiene esencialmente la reducción de fluor a pesar de que en el ácido está todavía presente 0,57 % de  $SiO_2$ . Los resultados están indicados en la siguiente tabla II.

TABLA II

Defluoración mediante regado con aire<sup>(1)</sup>  
sin manto de calentamiento

$P_2O_5$ , %	F, %	P/F	Tiempo, hr.
50,79	1,77	12,5	0
50,68	0,84	26,3	3
52,48	0,52	44,0	7
50,48	0,48	45,8	11
49,86	0,46	47,3	14
50,92	0,45	49,3	18

(1)  $H_2O$  agregado con el fin de mantener aproximadamente 50 % de  $P_2O_5$ .

25. Siguiendo el procedimiento indicado más arriba,

400819



- 19 -

pero disponiendo un manto de calentamiento sobre las superficies del reactor encima del nivel del ácido, se produce ácido defluorado de una relación P/F mayor de 100/l. Los datos están indicados en la tabla 3.

5. Las series de operaciones son las siguientes:
- 1) Turbina de 5,08 cm x 1.750 r.p.m. - régimen de aire aproximadamente 126 lt en 20 hr para 800 g de alimentación.
  - 2) Turbina de 8,64 cm x 786 r.p.m. - el mismo régimen de aire que el indicado más arriba.
  10. 3) Turbina de 8,64 cm x 786 r.p.m. - régimen de aire equivalente a 42 lt en 20 hr para 800 g de alimentación.
  - 4) El mismo agitador - el mismo régimen de aire, mayor porcentaje de F en la alimentación.
  - 5) Igual que nº 4 con la excepción de que se utiliza una
  15. cantidad 1,5 veces mayor de sílice.

TABLA III

Defluoración mediante regado con aire con manto de calentamiento.

Componente	Operación nº				
	1	2	3	4	5
20. P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , %)	51,47	50,76	49,90	47,03	49,03
F, % ) Ali-	0,94	0,98	0,97	1,37	1,37
P/F ) men-	23,8	22,6	22,4	15,5	15,5
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , % ) Pro-	55,93	58,66	57,84	57,58	56,73
F, % ) ducto	0,14	0,10	0,18	0,18	0,18
25. P/F )	174	256	140	139	137
Tiempo, hr	14	14	13,5	21,25	30

15 MAR. 1978

Ejemplo 8

- Se disponen 10 kg de ácido fosfórico de procedimiento húmedo que tiene 53,3 % de  $P_2O_5$ , 0,64 % de F, 1,08 % de  $Al_2O_3$ , 1,61 % de  $Fe_2O_3$ , 2,00 % de  $SO_4$  y 1,57 % de sólidos en un recipiente de 4 lt que está provisto de dos desviadores y un manto de calentamiento que cubre la parte superior del recipiente y sistema de descarga. Se introduce aire debajo de un impulsor de turbina de 4 paletas de un diámetro de 3,81 cm que gira a razón de 16,0 m/seg de velocidad de las puntas. Al ácido se agrega tierra de diatomeas que tiene aproximadamente un área superficial de  $25 \text{ m}^2/\text{g}$  en una cantidad de 1 g de tierra de diatomeas por cada gramo de fluor en el ácido. Cuando la temperatura del ácido es de  $85^\circ\text{C}$  se alcanza una relación en peso P/F un poco mayor de 100 en un periodo de aproximadamente 5 hr.

- Se repite el precedente experimento para temperaturas de  $90$  y  $95^\circ\text{C}$  del ácido y los respectivos tiempos de defluoración para alcanzar  $P/F = 100$  son aproximadamente 3 y 1,8 hr.

Ejemplo 9

Efectos del régimen de aire y de la velocidad de las puntas del impulsor sobre la defluoración.

- En los siguientes ensayos se dispone 2,7 lt de ácido fosfórico de procedimiento húmedo, peso específico

400819



1,69, en un frasco de 4 lt que está equipado con (1) un impulsor al cual se hace girar mediante un motor de velocidad variable, (2) un dispositivo de regado con aire y (3) un manto de calentamiento. El análisis del ácido indica 53,3 % de  $P_2O_5$ , 0,64 % de F, 1,08 % de  $Al_2O_3$ , 1,61 % de  $Fe_2O_3$ , 2,00 % de  $SO_4$  y contiene 1,57 % de sólidos. En todos los ensayos se calienta el ácido a  $85^{\circ}C$  y se le mantiene a esta temperatura durante los tratamientos. Los resultados obtenidos están indicados en la siguiente tabla 4.

10.

TABLA IV

Régimen de aire $m^3/min/ton$ de ácido	Velocidad de las puntas, m/seg	Tiempo en hr para alcanzar P/F=100
0,026	16,0	5,0
0,1	0,0536	6,5
0,1	0,0134	16,0
0,1	0,0067	28,0
0,2	0,0536	6,25

15.

Ejemplo 10

Se lleva a cabo experimentos de defluoración a mayor escala utilizando 1.514 a 1.892 lt de ácido de proceso húmedo. El agitador es del tipo de turbina de 4 paletas con un motor de 1 HP. Se agrega tierra de diatomeas en una cantidad de 1 kg por cada kilogramo de fluor en el ácido. Se lleva a cabo todos los experimentos a  $85^{\circ}C$ . La velocidad de las puntas del agitador es 0,457 m/seg. Los

20.

25.



resultados están indicados en la siguiente tabla 5.

TABLA V.

Lt de ácido	Régimen de aire		Tiempo en hr para alcanzar P/F=100
	m <sup>3</sup> /min o m <sup>3</sup> /min/ton		
1.514	0,283	0,102	9,0
1.514	0,142	0,0510	5,0
1.892	0,142	0,0397	7,0
1.892	0,283	0,0793	8,0
1.514	0,071	0,0227	14,0

5.

10.

Ejemplo 11

Efecto de diferentes tipos de materiales portadores de silicio sobre los regímenes de defluoración.

Se ensaya diferentes materiales comercialmente disponibles, que contienen sílice, con respecto a la defluoración. La siguiente tabla contiene los resultados de experimentos de defluoración y características de diferentes materiales de sílice. Se llevan a cabo todos los experimentos a 85°C, utilizando 4,54 kg de ácido de proceso húmedo. El volumen de aire utilizado para el regado es de 0,5 lt/min. La cantidad de material de sílice que se agrega equivale a 1 g de SiO<sub>2</sub> por cada gramo de fluor en el ácido. Los resultados obtenidos están indicados en la siguiente tabla 6.

15.

20.

400819

- 23 -



400819

TABLA VI

Efecto del tipo de material de sílice sobre la defluoración de ácido de proceso húmedo

Material de sílice	Características de área superficial del material	% F inicial en el ácido	% F final en el ácido	Tiempo transcurrido en hr para alcanzar fluor final
Tierra de diatomeas Kenite 51 de Kenite Corp.	21-23 m <sup>2</sup> /g	0,64 0,64	0,3 0,2	3,5 5,0
Tierra de diatomeas MN-35 de Johns-Manville Corp	40 m <sup>2</sup> /g	0,64	0,2	6,0
Gel de sílice	340 m <sup>2</sup> /g Vol. Poros = 1,0	0,64 0,64	0,3 0,2	4,0 5,0
Gel de sílice	500 m <sup>2</sup> /g Vol. Poros = 1,0	0,64 0,64	0,3 0,2	5,0 6,0
Arena triturada	1,3 m <sup>2</sup> /g	0,64 0,64	0,56 0,55	7,0 10,0
Silicato de sodio Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O		0,78 0,78	0,73 0,7	5,0 10,0
Talco	1,6 m <sup>2</sup> /g	0,64 0,64	0,52 0,51	4,0 6,0
Sílice amorfa	4,3 m <sup>2</sup> /g	0,64	0,60	10,0

400819

- 23 -

TABLA VI

Efecto del tipo de material de sílice sobre la defluoración de ácido de proceso húmedo

Material de sílice	Características de área superficial del material	% F inicial en el ácido	% F final en el ácido
Tierra de diatomeas Kenite 51 de Kenite Corp. "	21-23 m <sup>2</sup> /g	0,64 0,64	0,3 0,2
Tierra de diatomeas MN-35 de Johns-Manville Corp	40 m <sup>2</sup> /g	0,64	0,2
Gel de sílice "	340 m <sup>2</sup> /g Vol. Poros = 1,0	0,64 0,64	0,3 0,2
Gel de sílice "	500 m <sup>2</sup> /g Vol. Poros = 1,0	0,64 0,64	0,3 0,2
Arena triturada "	1,3 m <sup>2</sup> /g	0,64 0,64	0,56 0,55
Silicato de sodio Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O "		0,78 0,78	0,73 0,7
Talco "	1,6 m <sup>2</sup> /g	0,64 0,64	0,52 0,51
Sílice amorfa	4,3 m <sup>2</sup> /g	0,64	0,60



400819

% F final en el ácido	Tiempo transcurrido en hr para alcanzar fluor final
0,3 0,2	3,5 5,0
0,2	6,0
0,3 0,2	4,0 5,0
0,3 0,2	5,0 6,0
0,56 0,55	7,0 10,0
0,73 0,7	5,0 10,0
0,52 0,51	4,0 6,0
0,60	10,0

400819

15 MAR 1972



- De acuerdo con lo que precede, resulta evidente (a) que la sílice de diatomeas y el gel de sílice secado por rociado resultan altamente eficaces para defluorar ácido de proceso húmedo cuando se utiliza en el procedimiento de la presente invención y (b) que la arena triturada, silicato de sodio y el talco resultan solo muy pobremente eficaces en este procedimiento.

Ejemplo 12

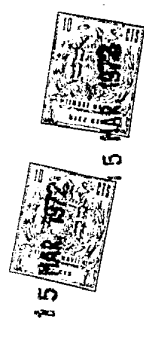
- En los siguientes ensayos se trata ácido fosfórico de proceso húmedo que tiene 0,64 a 1,33 % de fluor, 1,08 a 2,66 % de  $Al_2O_3$  y 48,2 a 54,52 % de  $P_2O_5$  con una cantidad estequiométrica de material silicio elegido del grupo que consiste en sílice de diatomeas, sílice amorfa, arena triturada y silicato de sodio. Se calientan las mezclas aproximadamente a 85°C y se las trata con (1) aire regado en un reactor debajo de la superficie del ácido, (2) aire que se hace pasar a través del ácido en una columna compactada o (3) haciendo recircular el ácido desde el reactor y rociándolo bajo la forma de gotitas finas sobre la superficie del ácido en el reactor. Los datos así obtenidos están indicados en la tabla 7 y muestran que la sílice de diatomeas que tiene un área superficial de 10  $m^2/g$ , utilizada con regímenes de aire de 0,0252 a 0,0991  $m^3/min$  por tonelada de ácido es eficaz para defluorar ácido que se mantiene a 85°C. Estos datos demuestran también

400819

que la sílice que tiene un área superficial menor de 10 m<sup>2</sup>/g resulta ineficaz para defluorar ácido fosfórico cuando se utiliza bajo las condiciones indicadas más arriba.

TABLA VII

Operación No	Peso ácido kg	Acido de partida		Kg de SiO <sub>2</sub> por kg de F	Area superficial SiO <sub>2</sub> , m <sup>2</sup> /g	Régimen de aire, m <sup>3</sup> /min por ton ácido	Temp. °C	Veloc. de las puntas m/seg.	Tiempo hr para alcanzar P/F = 100	Producto P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Recirculación lt/min pico de rociado
		% F	% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>								
1	45,4	0,64	1,08	Diatomeas	10	0,0991	85	4,0	5		
2	4,5	0,64	1,08	Diatomeas	10	0,0991	85	16,0	5		
3	4,5	0,64	1,08	Diatomeas	10	0,0453	85	16,0	5		
4	4,5	0,64	1,08	Diatomeas	10	0,0991	85	16,0	5		
5	4,5	0,64	1,62	Diatomeas	10	0,0991	85	16,0	7,0		
6	4,5	0,64	2,16	Diatomeas	10	0,0991	85	16,0	11,0		
7	4,5	0,64	2,66	Diatomeas	10	0,0991	85	16,0	14,0		
8	4,5	0,64	1,08	Diatomeas	10	0,0991	90	16,0	3,5		
9	4,5	0,64	1,08	Diatomeas	10	0,0991	95	16,0	2,0		
10	4,5	0,64	1,08	Diatomeas	10	0,0991	85	0,0067	18,0		
11	4,5	0,64	1,08	Diatomeas	10	0,0991	85	0,0134	16,0		
12	4,5	0,64	1,08	Diatomeas	10	0,0991	85	0,0536	8,0		
13	2.540	0,88	1,2	Diatomeas	10	0,0991	85	---	9,0	53,5	37,8
14	2.540	0,95	1,1	Diatomeas	10	0,0495	85	---	5,2	53,3	37,8
15	3.175	0,82	1,3	Diatomeas	10	0,0806	84	---	8,0	54,4	37,8
16	4,54	0,33	---	Sílice amorfa	10	0,0491	84	16,0	7,0	---	37,8
17	4,54	0,64	1,08	Arena triturada	4,3	0,0991	86	16,0	---	---	37,8
18	4,54	0,64	1,08	Diatomeas	1,3	0,0991	85	---	---	---	37,8
19	2.540	0,97	1,33	Diatomeas	10	0,0282	86	---	14,0	---	37,8
20	2.540	0,88	1,50	Diatomeas	10	0,0282	85	---	14,0	---	37,8
21	2.540	0,83	1,43	Diatomeas	10	0,0282	85	---	15,0	---	37,8
22	4,54	0,64	1,08	Diatomeas	10	0,0991	105	16,0	1,0	53,8	8 %/min de ácido total
23	3.175	0,78	---	Diatomeas	10	8,5 m <sup>3</sup> /min	85	---	16	56,1	12,5 %/min de ácido total
24	2.540	0,98	---	Diatomeas	10	8,5 m <sup>3</sup> /min	85	---	20	---	---

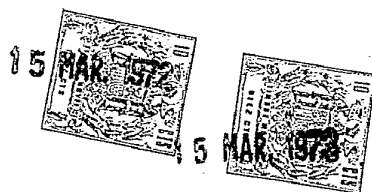


400819

que la sílice que tiene un área superficial menor de 10 m<sup>2</sup>/g resulta ineficaz para defluorar ácido fosfórico cuando se utiliza bajo las condiciones indicadas más arriba.

TABLA VII

Operación Nº	Peso ácido kg	Acido de partida			Kg de SiO <sub>2</sub> por kg de F	Area su- perficial SiO <sub>2</sub> , m <sup>2</sup> /g	Régimen de aire, m <sup>3</sup> /min por ton ácido
		% F	%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>			
1	45,4	0,64	1,08	53,3	Diatomeas	10	0,0991
2	4,5	0,64	1,08	53,3	Diatomeas	10	0,0991
3	4,5	0,64	1,08	53,3	Diatomeas	10	0,0453
4	4,5	0,64	1,08	53,3	Diatomeas	10	0,0991
5	4,5	0,64	1,62	53,3	Diatomeas	10	0,0991
6	4,5	0,64	2,16	53,3	Diatomeas	10	0,0991
7	4,5	0,64	2,66	53,3	Diatomeas	10	0,0991
8	4,5	0,64	1,08	53,3	Diatomeas	10	0,0991
9	4,5	0,64	1,08	53,3	Diatomeas	10	0,0991
10	4,5	0,64	1,08	53,3	Diatomeas	10	0,0991
11	4,5	0,64	1,08	53,3	Diatomeas	10	0,0991
12	4,5	0,64	1,08	53,3	Diatomeas	10	0,0991
13	2.540	0,88	1,2	54,52	Diatomeas	10	0,0991
14	2.540	0,96	1,1	51,24	Diatomeas	10	0,0495
15	3.175	0,96	1,12	53,0	Diatomeas	10	0,0806
16	3.175	0,82	1,3	53,9	Diatomeas	10	0,0495
17	4,54	0,33	—	53,9	Sílice amorfa	4,3	0,0991
18	4,54	0,64	1,08	53,9	Arena triturada	1,3	0,0991
19	2.540	0,97	1,33	53,4	Diatomeas		0,0282
20	2.540	0,88	1,50	55,6	Diatomeas		0
21	2.540	0,83	1,43	53,9	Diatomeas		0,0282
22	4,54	0,64	1,08	53,3	Diatomeas	10	0,0991
23	3.175	0,78	—	49,5	Diatomeas	10	8,5 m <sup>3</sup> /mi
24	2.540	0,98	—	48,8	Diatomeas	10	8,5 m <sup>3</sup> /mi



400819

Régimen de aire, m <sup>3</sup> /min por ton ácido	Temp. °C	Veloc. de las puntas m/seg.	Tiempo hr para alcanzar P/F = 100	Producto P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Recirculación lt/min pico de rociado
0,0991	85	4,0	5		
0,0991	85	16,0	5,5		
0,0453	85	16,0	5,5		
0,0991	85	16,0	5,5		
0,0991	85	16,0	7,0		
0,0991	85	16,0	11,0		
0,0991	85	16,0	14,0		
0,0991	90	16,0	3,5		
0,0991	95	16,0	2,0		
0,0991	85	0,0067	18,0		
0,0991	85	0,0134	16,0		
0,0991	85	0,0536	8,0		
0,0991	85	---	9,0	53,5	37,8
0,0495	85	---	5,2	53,3	37,8
0,0806	84	---	8,0	54,4	37,8
0,0495	84	---	7,0	---	37,8
0,0991	86	16,0	---		
0,0991	85	16,0	---		
0,0282	86	---	14,0		37,8
0	85	---	14,0		37,8
0,0282	85	---	15,0		37,8
0,0991	105	16,0	1,0		
8,5 m <sup>3</sup> /min	85	---	16	53,8	8 %/min de ácido total
8,5 m <sup>3</sup> /min	85	---	20	56,1	12,5 %/min de ácido total

400819

- 26 -



NOTA

- Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente
5. indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Norteamérica con la Ser. nº 124.099 de 15 de marzo de 1.971, acogiéndose por lo tanto a los
10. beneficios que conceden los Convenios Internales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA DEFLUORACION DE ACIDO FOSFORICO DE PROCESO HUMEDO; caracterizándose por lo siguiente:
- 15.
- 1.- Procedimiento para la defluoración de ácido fosfórico de proceso húmedo, que contiene aproximadamente de 0,3 a 3 % en peso de fluor, aproximadamente de 0,8 a 2,2 % en peso de aluminio disuelto y un porcentaje en peso
20. de  $P_2O_5$  de aproximadamente 45 a 52 %, caracterizado porque comprende mezclar dicho ácido, de proceso húmedo, con una cantidad de sílice que es por lo menos estequiométricamente equivalente al fluor que se debe separar del mismo; calentar la mezcla a una temperatura comprendida en la gama
25. de aproximadamente 75 a 105°C pero por debajo del punto de





- ebullición de dicha mezcla; volatilizar el  $\text{SiF}_4$  de la mezcla calentada en una corriente efluente de gas inerte poniendo íntimamente en contacto dicha mezcla calentada con un gas inerte en que la interfase gas-mezcla es suficiente para establecer una relación de purificación del  $\text{SiF}_4$  aproximadamente superior a 1,5 y mantener la concentración de silicio disuelto por debajo de aproximadamente 0,05 % en peso sustancialmente durante toda la defluoración; mantener la temperatura de dicha corriente efluente por encima de su punto de rocío; y retirar dicha corriente de efluente de la presencia de dicha mezcla de ácido.
5. 10.

- 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la relación en peso F/Si se mantiene por encima de aproximadamente 8 sustancialmente durante toda la defluoración.
- 15.

- 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se efectúa la volatilización del  $\text{SiF}_4$  mediante rociado de ácido utilizando aproximadamente 0,0566 a 0,453  $\text{m}^3$  de aire por minuto por tonelada de mezcla calentada.
- 20.

- 4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la sílice es sílice de diatomeas que tiene un área superficial de aproximadamente 15 a 30  $\text{m}^2/\text{g}$  y gel de sílice secado por rociado que tiene un área superficial de aproximadamente 320 a 500  $\text{m}^2/\text{g}$ .
- 25.



400819

- 28 -



- 5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se efectúa la volatilización del  $\text{SiF}_4$  mediante regado con aire utilizando aproximadamente 0,0142 a  $0,283 \text{ m}^3$  de aire por minuto por tonelada de mezcla calentada.
- 5.
- 6.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se adiciona aproximadamente 1,1 kg de sílice por cada kilogramo de fluor contenido en dicha mezcla calentada.
- 10.
- 7.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque la sílice es sílice de diatomeas o gel de sílice secado por rociado en que el área superficial del sílice está comprendida en la gama de 10 a  $40 \text{ m}^2/\text{g}$ .
- 15.
- 8.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se efectúa la volatilización del  $\text{SiF}_4$  mediante una combinación de rociado con aire y regado con aire.
- 20.
- 9.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho procedimiento se desarrolla en con tínuo.
- 10.- Procedimiento para la defluoración de ácido fosfórico de proceso húmedo, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria e ilustrado en los dibujos adjuntos.

400819

15 MAR. 1972

- 29 -

Esta Memoria consta de 29 hojas escritas a máquina por una sola cara.

15 MAR. 1972

Madrid,

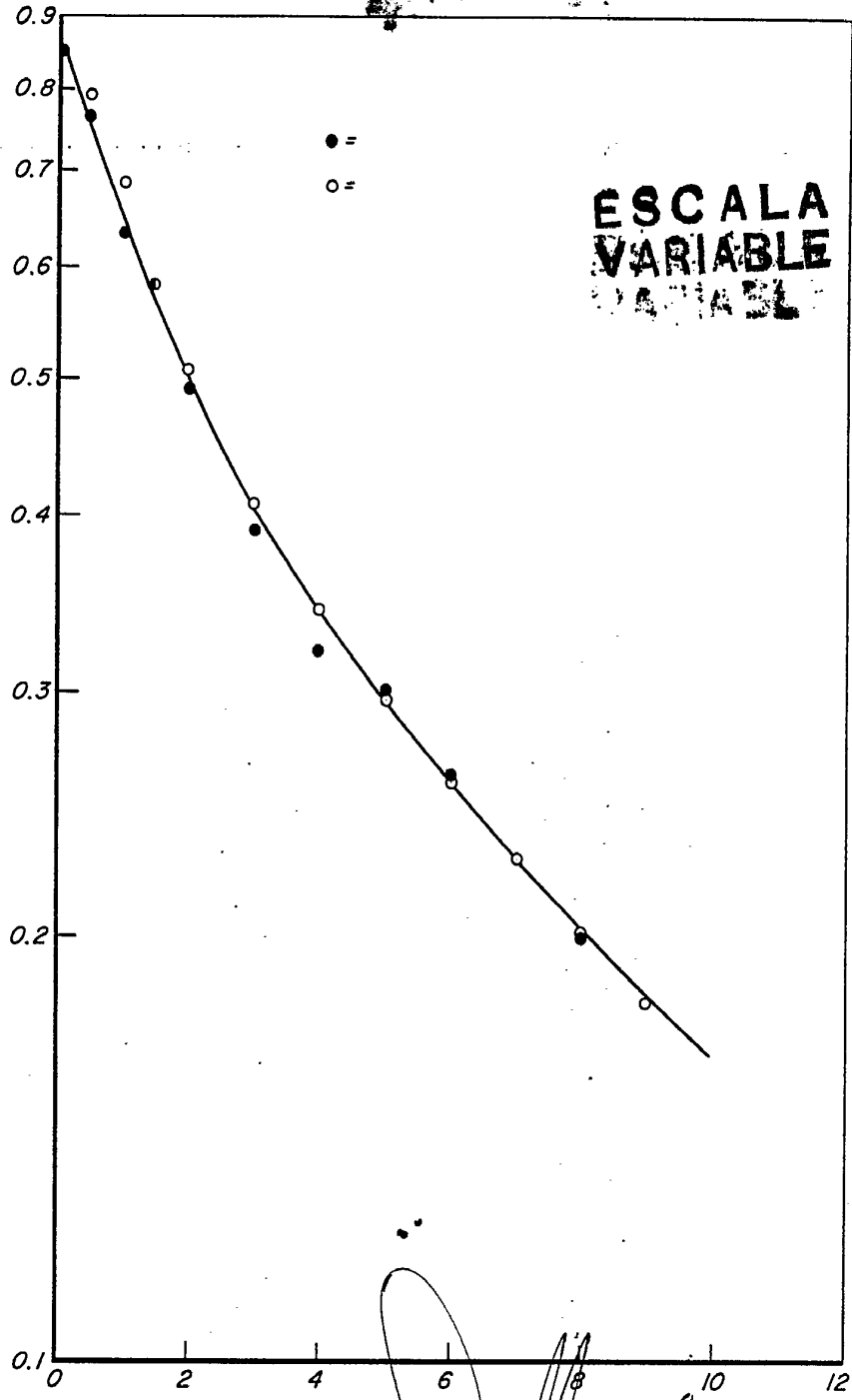
AMERICAN CYANAMID COMPANY.

 **SOMEZ ACEBO Y MODEI**  
D. D. Firmado: F. Hernández Reta



400810

15 MAR 1972



ESCALA  
VARIABLE

FIG.1

15-MAR-1972  
15-MAR-1972  
L. GOMEZ ACEBO Y MODER  
Firmador: F. Hernández Rúa

400819

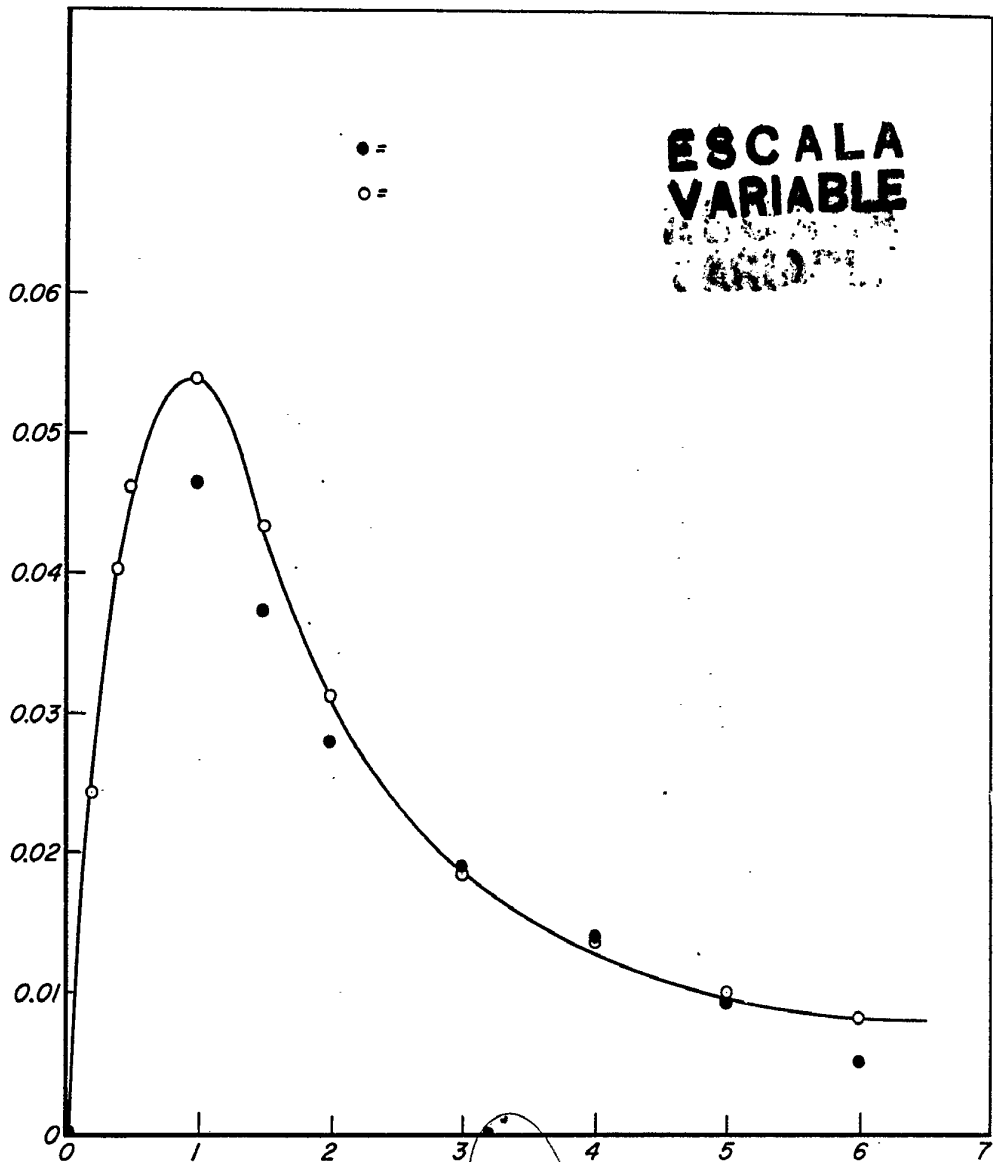


FIG. 2

*[Handwritten signature]*

15 MAR. 1972

Madrid

I. GOMEZ ACEBO Y MODEY  
p. n. Firmador: F. Hernández Ruiz

400819

15 MAR 1972

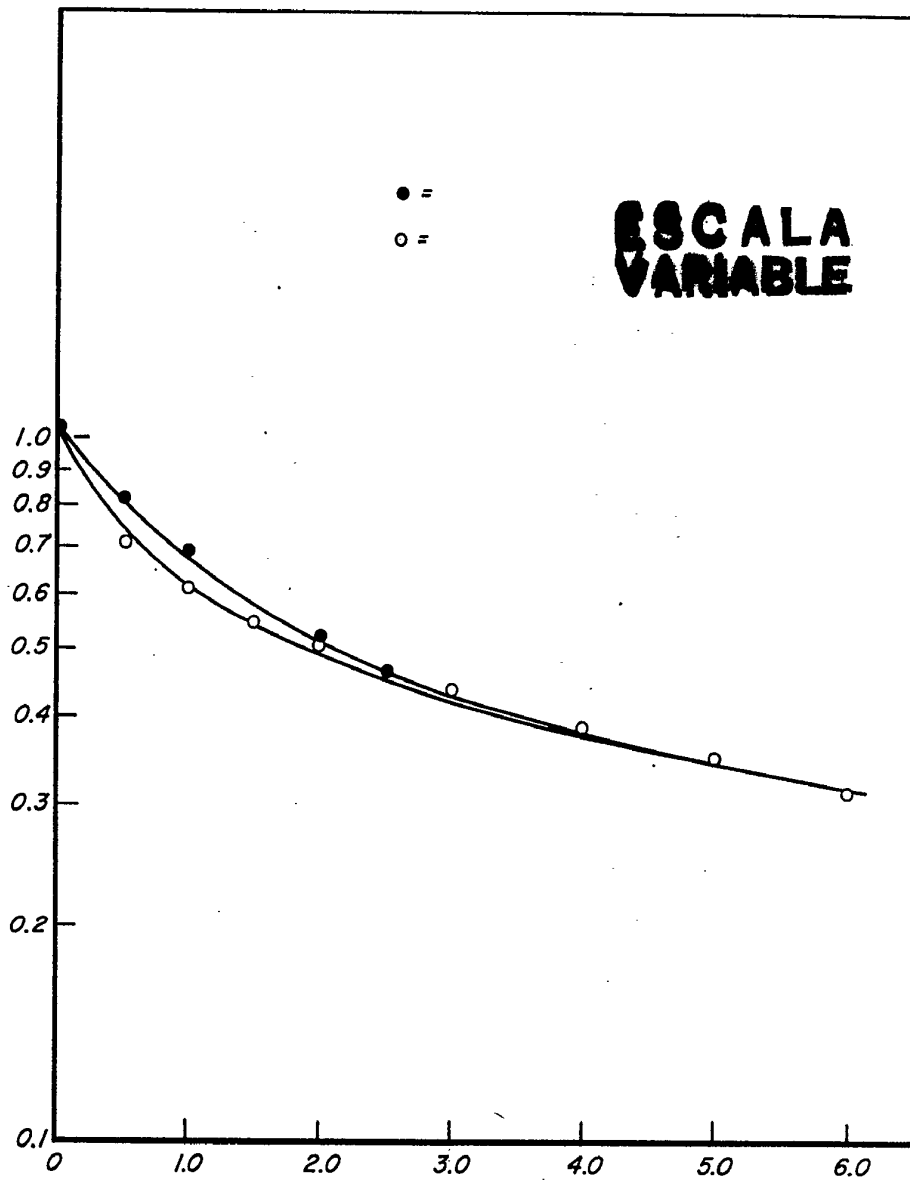


FIG. 3

15 MAR. 1972

Madrid

I. GOMEZ ACEBO Y MODER  
P. R. Firmador: F. Hernández Ruiz

400819

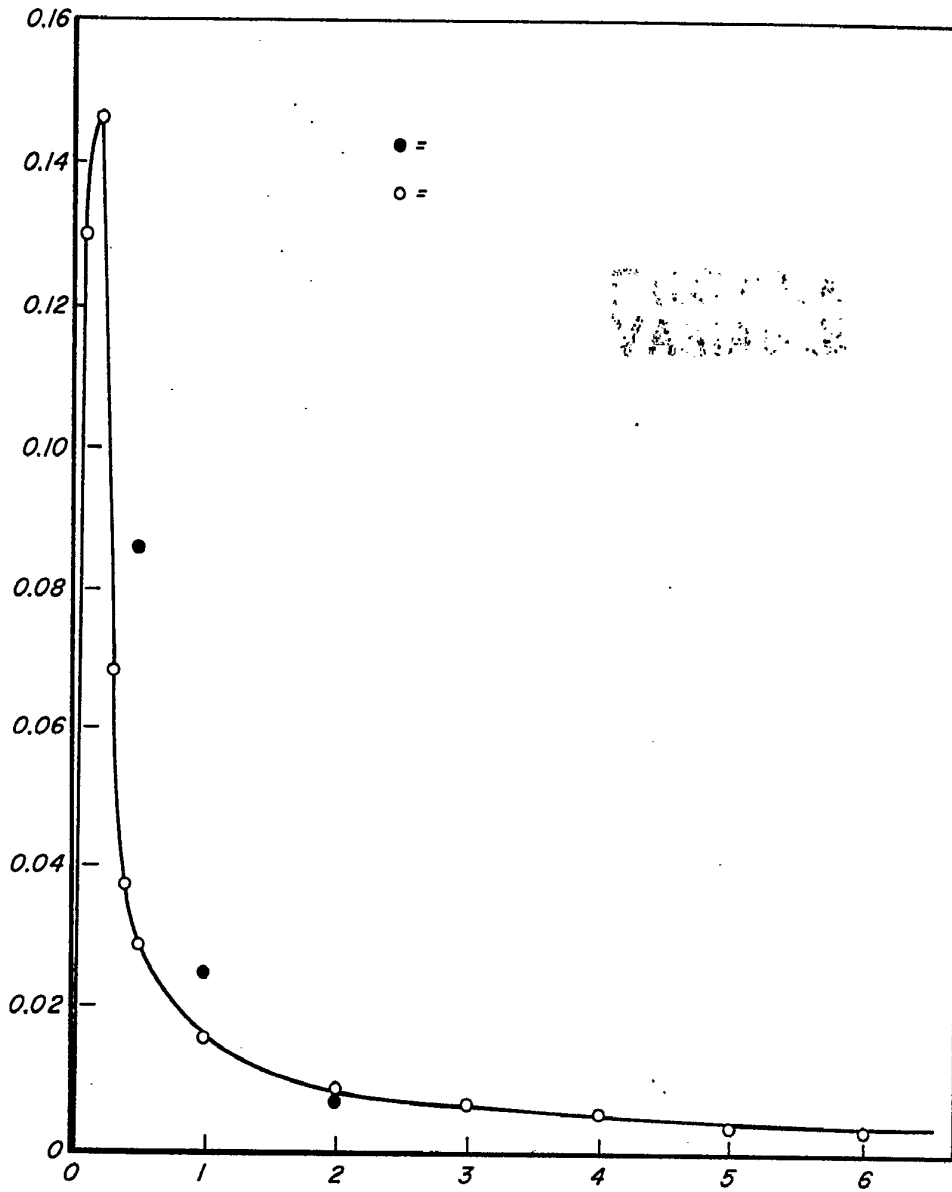
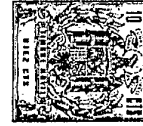


FIG.4

400819

400819

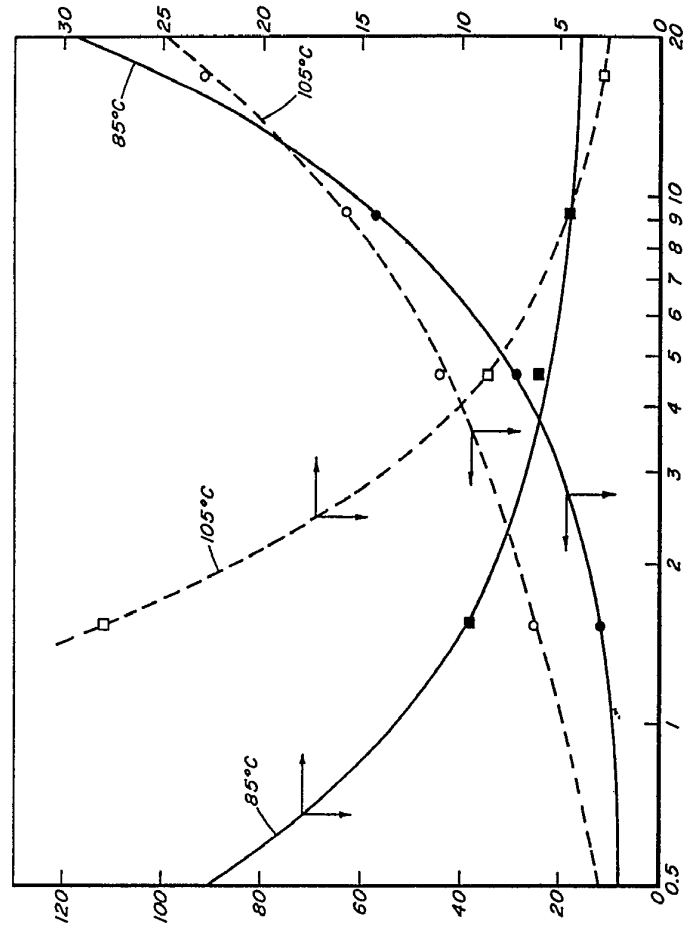
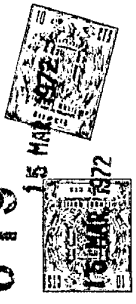


FIG. 5

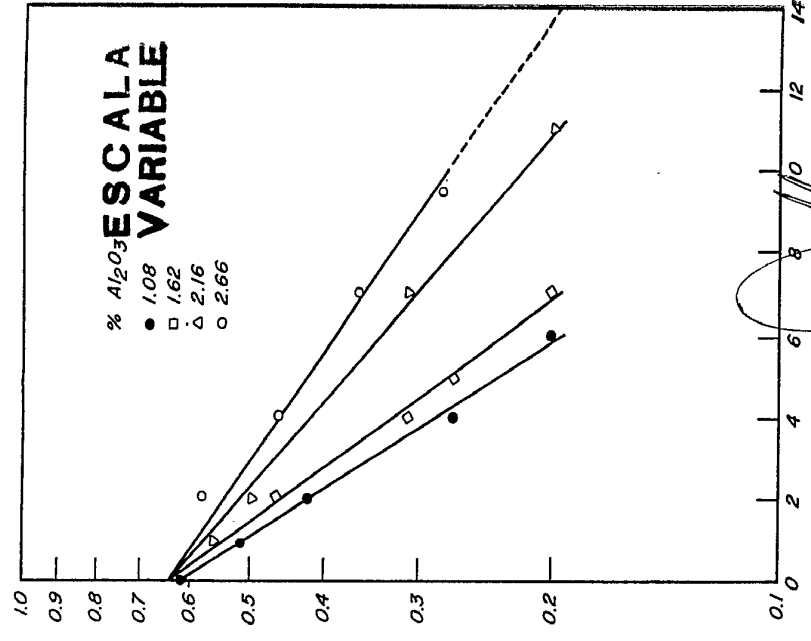


FIG. 6

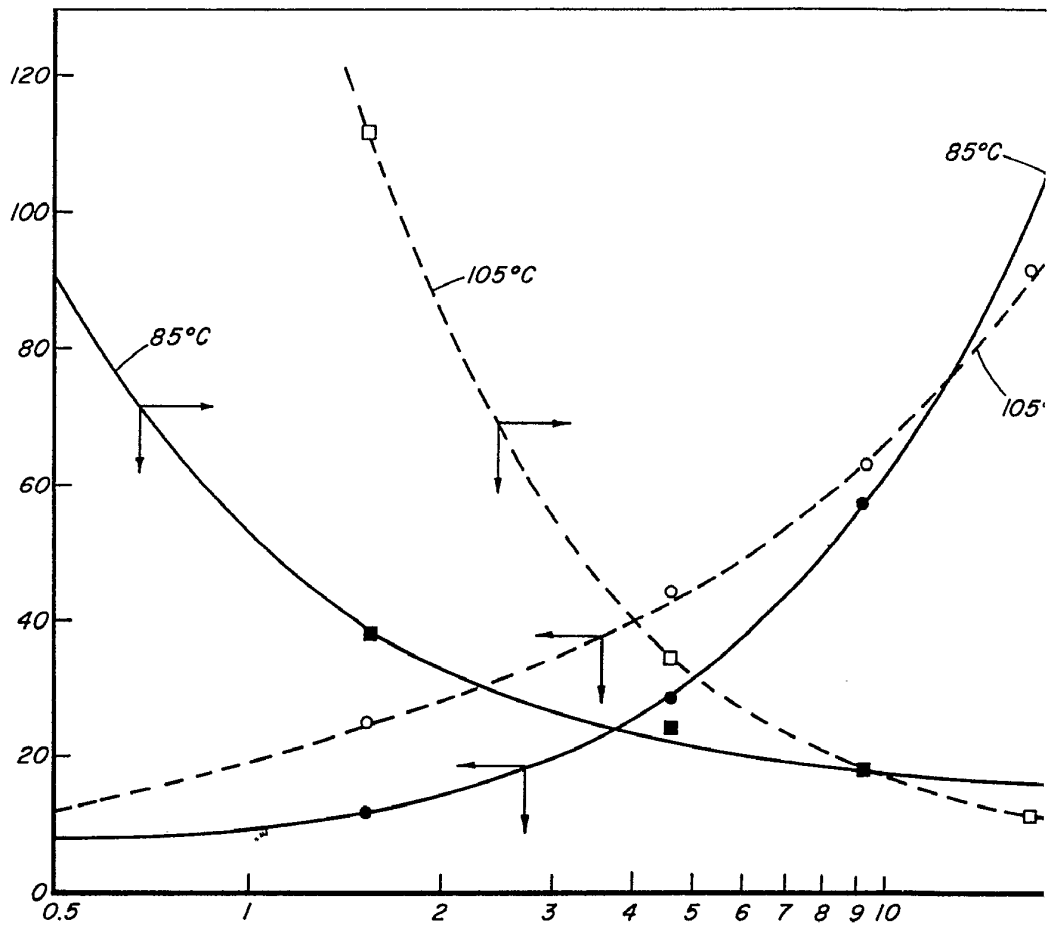
15 MAR. 1972

Maceda

A. GOMEZ ACEBO Y MEDINA  
Ingeniero E. Hontelaer Eche

400848

FIG. 5







400819

15 MAR. 1972

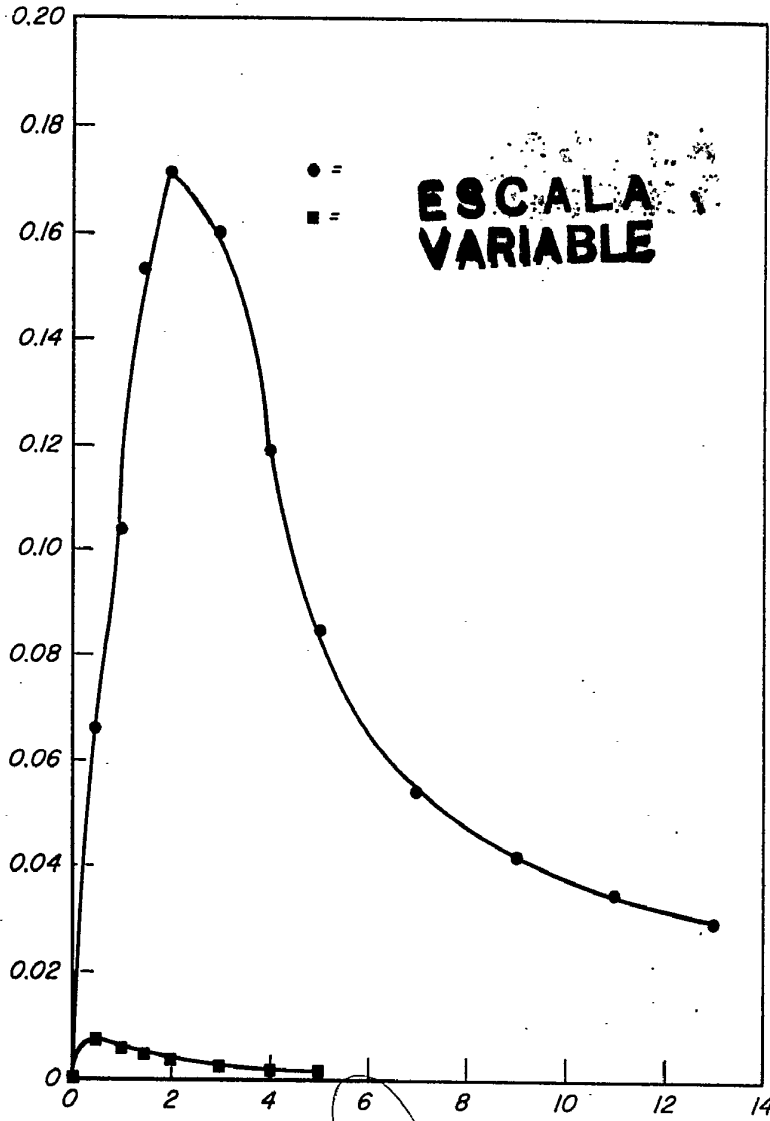


FIG. 8

15 MAR. 1972

A. GOMEZ ACEBO Y CIA  
s. a. Firmado: F. Hernandez Riba

400819

15 MAR. 1972

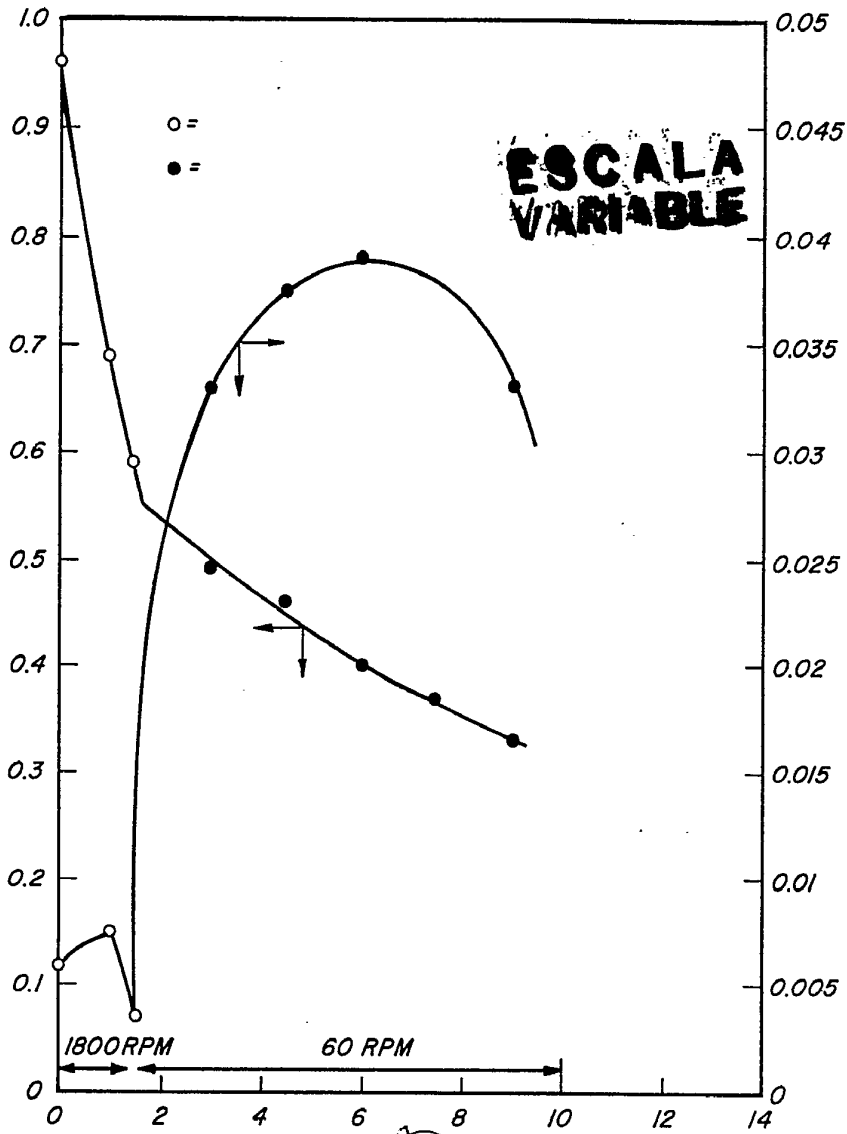


FIG. 9

15 MAR. 1972  
Madrid

GOMEZ ACEBO Y CIA  
S. de Estudios y Manufacturas S.A.

400819

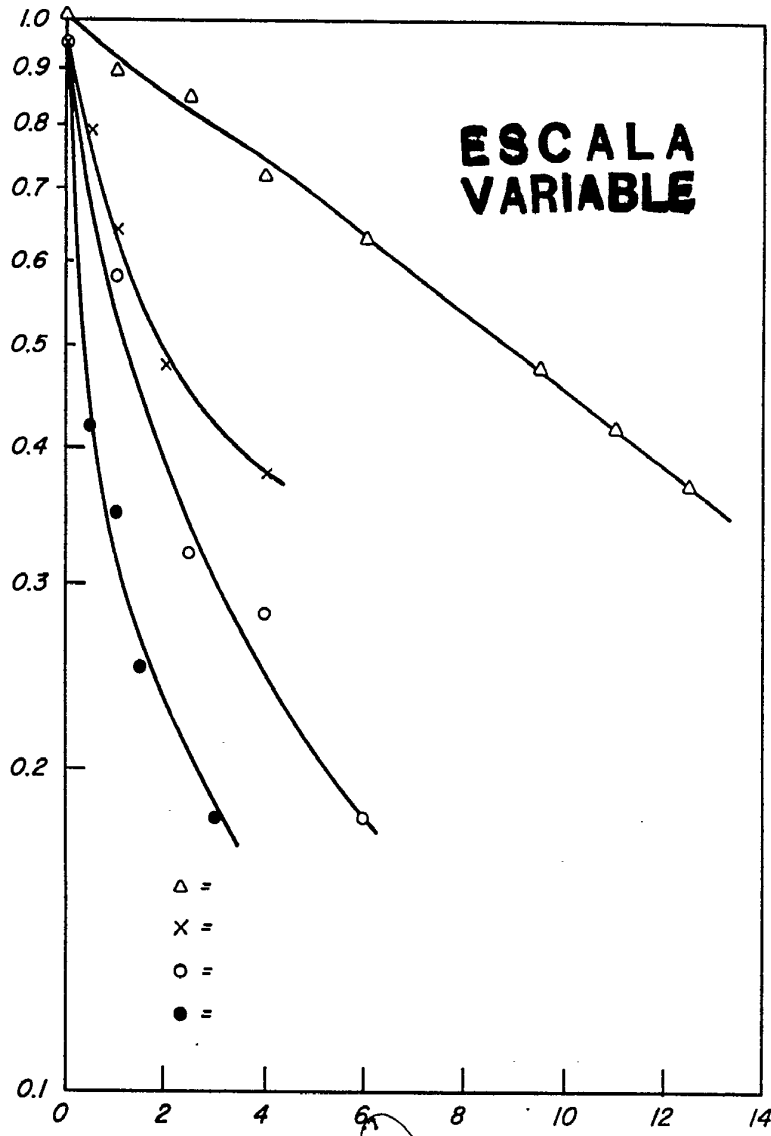
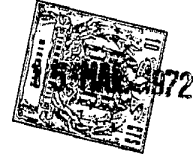
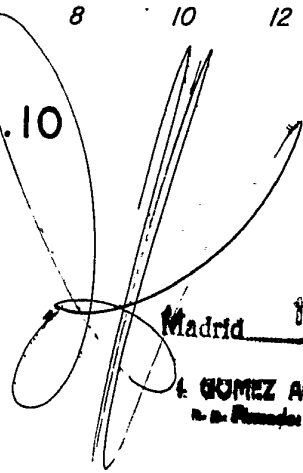


FIG. 10



Madrid 15 MAR. 1972

A. GOMEZ ACEBO Y MODR.  
c. de Placeres F. Hernández Ruiz