

420313

P- 55.803



51454/72  
AJA/JA

420313

Int. Cl.:	CO1B

F.E. 29-9-75

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

PATENTE DE INVENCION

en ESPAÑA

por VEINTE años

a nombre de FISONS LIMITED

entidad británica

establecida en Fison House, 9 Grosvenor Street,  
Londres, Inglaterra.

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA REDUCIR LA FORMACION DE  
INCRUSTACIONES, PRINCIPALMENTE LA FORMACION DE  
INCRUSTACIONES DE SULFATO DE CALCIO, DURANTE  
LA PRODUCCION DE ACIDO FOSFORICO".

(Clase Internacional CO1b)

4.12.73



420313

La presente invención se refiere a un procedimiento para reducir la formación de incrustaciones, y particularmente la formación de incrustaciones de sulfato de calcio, durante la producción de ácido fosfórico.

En la producción de ácido fosfórico por el procedimiento en húmedo, se deposita sulfato de calcio y se separa del ácido producido por medio de una operación de filtración. La torta del filtro contiene ácido fosfórico ocluido, y por lo tanto la torta se lava, usualmente en varias etapas, con agua y/o ácido fosfórico diluido para recuperar este ácido. Sin embargo, si el sulfato de calcio está en forma de la anhidrita o del hemihidrato, puede depositarse sulfato de calcio dihidratado (yeso) durante el lavado de la torta del filtro, formando una incrustación sobre el filtro y las conducciones asociadas al mismo, que obstaculiza gravemente el funcionamiento eficiente del filtro. Es necesario entonces parar la instalación para eliminar la incrustación. Para reducir la formación de incrustaciones, se ha propuesto añadir aditivos anti-incrustaciones, tales como agentes tensioactivos aniónicos o no iónicos, a la suspensión de cristales en ácido fosfórico que ha de filtrarse, o a los líquidos de lavado empleados para lavar los crist-

420313



les una vez que se han separado del ácido fosfórico.

5 Se ha encontrado ahora en la invención que el punto de incorporación del aditivo afecta al grado conseguido de inhibición de la formación de incrustaciones. Si el aditivo se añade a los líquidos separados de los cristales durante el proceso de lavado tan pronto como sea posible después de tener lugar la separación, entonces se reduce en general la cantidad de incrustación que se forma, en 10 comparación con la formada cuando el aditivo se añade a los líquidos de lavado, y ello permite que el filtro, u otro dispositivo de separación, funcione durante períodos más largos hasta que se hace necesario efectuar una operación de desincrustación. 15

Por consiguiente, la presente invención proporciona, en un procedimiento en el que se lavan cristales de sulfato de calcio anhidrita y/o de sulfato de calcio hemihidratado con un líquido circulante que contiene un aditivo anti-incrustación, perfeccionamientos que comprenden incorporar el aditivo anti-incrustaciones en el líquido entre el punto en 20 que se separa de los cristales y el punto en el que se recoge para su recirculación. Preferiblemente, el aditivo anti-incrustaciones se incorpora tan pronto 25



420313

como es posible después de que el líquido se ha separado de los cristales.

5                   La invención puede aplicarse para reducir la formación de incrustaciones durante el lavado de cristales de una variedad de fuentes, pero es de empleo especial para reducir la formación de incrustaciones en el lavado de cristales obtenidos durante la producción de ácido fosfórico por un procedimiento de hemihidrato, tal como el que se describe y se reivindica en la Patente Británica Nº 1135951, de 10 los mismos autores que la presente. Por lo tanto, la invención proporciona también, en un procedimiento para producir ácido fosfórico por el procedimiento en húmedo, en el que se forma una suspensión de cristales de hemihidrato de sulfato de calcio y/o de sulfato de calcio anhidrita en ácido fosfórico, y los 15 cristales se separan de esta suspensión y se lavan con un líquido circulante que contiene un aditivo anti-incrustaciones, la mejora que comprende incorporar el aditivo anti-incrustaciones en el líquido 20 entre el punto en que se separa de los cristales y el punto en que se recoge para su recirculación.

25                   El lavado puede efectuarse por una variedad de métodos. Así, los cristales pueden ponerse en suspensión con el líquido de lavado, y los cristales



420313

5 les lavados separarse del líquido por medio de una  
centrífuga, o por decantación. Sin embargo, se pre-  
fiere efectuar el lavado haciendo pasar líquidos de  
lavado a través de una torta de cristales sobre un  
filtro, preferiblemente un filtro a vacío, y, por  
conveniencia, la invención se describirá en térmi-  
nos de esta forma preferida de operación.

10 En un filtro a vacío, el punto en que se  
considera que el líquido de filtración (es decir el  
líquido después de haberse separado de los crista-  
les) debe recogerse para su recirculación es la caja  
estanca (hermética).

15 En el procedimiento de la presente inven-  
ción, el aditivo anti-incrustaciones se añade al lí-  
quido de filtración tan pronto como es posible una  
vez que el líquido de filtración se separa de los  
cristales. Esto puede conseguirse por adición del  
aditivo a una abertura situada en la válvula central,  
debajo de la cubeta del filtro de un filtro de cu-  
beta giratoria, a través de la cual pasa el líquido  
20 de filtración en su camino a la caja estanca, en la  
que se recoge, y desde la que se recicla para que ac-  
túe como líquido de lavado para una etapa anterior  
de lavado sobre el filtro. Preferiblemente, la adi-  
ción se hace sólo a los líquidos de filtración que  
25

420313



5 contienen bajas concentraciones de  $P_2O_5$ , es decir, menos de 30% en peso de  $P_2O_5$ . Así, en una filtración escalonada con tres lavados, el aditivo se añade, a través de aberturas situadas en la válvula central, a los líquidos de filtración procedentes de los dos últimos lavados. Alternativamente, el aditivo puede añadirse a la conducción de toma de líquido de filtración entre la cubeta del filtro y la válvula central, o a la tubería descendente procedente de la válvula central y que va a la caja estanca.

10 Los filtros de cubeta giratoria, su construcción y su uso, son muy conocidos, y se dispone de diversas formas en el comercio. La modificación necesaria que se requiere para permitir la adición del aditivo se hace fácilmente. En el caso de adición a una válvula central, todo lo que normalmente se requiere es el taladrado de orificios a través de la pared de la parte estacionaria de la válvula, para permitir la adición del aditivo a los conductos de la válvula que conducen los líquidos de filtración que han de ser tratados. La adición del aditivo se logra convenientemente por medio de una bomba dosificadora. Pueden proveerse también medios de válvula para controlar la velocidad de entrada del aditivo en cada orificio de la válvula central, si, por ejem-

420313



5 plo, se requieren velocidades de adición independientemente variables a varios líquidos de filtración. Se advertirá que pueden usarse otros tipos de filtros durante el lavado de los cristales. Así pues, el procedimiento puede aplicarse a un filtro de cinta, por ejemplo un filtro de tipo Landskrona, en cuyo caso el aditivo se inyecta, por ejemplo, en la bandeja del filtro por debajo de la malla del filtro o en las cajas de vacío; o puede aplicarse a un  
10 filtro de tipo tambor.

Aunque el grado de inhibición de la incrustación alcanzado en general variará con la cantidad de aditivo usado, y puede ser de hasta el doble del alcanzado cuando el aditivo se añade a la  
15 caja estanca o posteriormente, los factores comerciales determinan un límite superior. En la invención se prefiere usar una concentración de 1% en peso, o menos, por ejemplo 0,0005 a 0,2, y preferiblemente 0,005 a 0,05% en peso de aditivo, con relación  
20 al peso del líquido de filtración que ha de ser tratado. Para adición al líquido de filtración, son concentraciones adecuadas desde 0,005 hasta 0,10% en peso.

25 Un ejemplo específico de la adición del aditivo a una serie de etapas de lavado, es la adi-

420313



5 ción del aditivo a los conductos de una válvula cen-  
tral que sirve a las dos últimas etapas de un proce-  
dimiento de lavado de tres o cuatro etapas, de modo  
que se proporcione entre 0,005 y 0,1% en peso del adi-  
tivo en los líquidos de filtración procedentes, res-  
pectivamente, de los dos últimos lavados.

10 El aditivo se añade convenientemente al lí-  
quido de filtración en forma de un concentrado acuo-  
so, que por ejemplo contiene 30% en peso o más del in-  
grediente activo.

15 Por adición del aditivo al líquido de fil-  
tración tan pronto como es posible una vez que se ob-  
tiene, se ayuda a evitar la formación de incrustacio-  
nes en todo el sistema de lavado, lo que permite un  
funcionamiento prolongado del procedimiento antes de  
20 que se haga necesario efectuar una desincrustación;  
hay una distribución uniforme del aditivo en el líqui-  
do de filtración; y se requieren menores cantidades  
de aditivo para conseguir el mismo nivel de inhibi-  
ción de la formación de incrustaciones que en el caso  
en que el aditivo se añade claramente después de ha-  
ber obtenido el líquido de filtración, por ejemplo  
cuando se añade a la caja estanca de líquido de la-  
vado.

25 Aparte del uso del aditivo, el lavado de

420313



5 los cristales se efectúa de modo conocido, aunque puede ser posible emplear un intervalo de temperaturas, durante el proceso de lavado, más amplio que hasta ahora, por ejemplo desde 20 a 90°C, y preferiblemente 50 a 80°C.

10 Los aditivos anti-incrustaciones para uso en la presente invención comprenden los agentes tensioactivos aniónicos y/o no iónicos. Los agentes tensioactivos aniónicos adecuados son los del tipo de sal de ácido alcohilaril-sulfónico.

15 Los ácidos alcohilaril-sulfónicos para uso en la presente invención pueden proceder de compuestos mono- o polibencenoides, por ejemplo compuestos de alcoholbenceno o alcoholnaftaleno, y pueden tener uno, dos o más grupos alcoholilo. Los grupos alcoholilo pueden ser rectos o ramificados, y preferiblemente contienen más de 8 átomos de carbono, por ejemplo de 8 a 18 átomos de carbono. Así, el grupo alcoholilo puede proceder de la condensación de una olefina, por ejemplo de cuatro proporciones molares de propileno; o bien tiene una cadena recta, por ejemplo un grupo laurilo. Pueden usarse mezclas de alcoholilarilsulfonatos en los que el grupo alcoholilo tiene una longitud de cadena que varía en torno a 20 una longitud media deseada, como es el caso en que 25



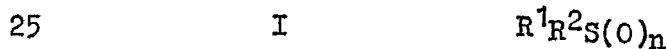
420313

el grupo alcoholilo se deriva de un condensado de olefina. Pueden emplearse mezclas de diferentes ácidos sulfónicos.

5 Los ácidos sulfónicos preferidos para uso en la presente invención incluyen los ácidos monoalcohol-bencenosulfónicos, por ejemplo los ácidos octil-, nonil-, decil-, dodecil-, y hexadecilbencenosulfónicos.

10 Los ácidos sulfónicos pueden usarse en forma de ácido libre o en forma de un derivado del mismo, tal como una amida o un éster del mismo, por ejemplo un éster de alcoholilo inferior, tal como un éster de metilo o etilo. No obstante, se prefiere que se usen en forma de una sal, por ejemplo una 15 sal de metal alcalino, particularmente de sodio o de potasio, o sal de amonio, o una sal de amina, por ejemplo de trietanolamina, del mismo. Las sales de ácido sulfónico preferidas para uso en la presente invención son las que se venden con las Marcas de 20 Fábrica de Teepol 514 y Nansa S40/S.

Otros agentes tensioactivos aniónicos adecuados para uso en la presente invención son los que tienen la fórmula empírica general





420313

donde  $R^1$  es un grupo alcohol o aralcohol;  
 $n$  tiene un valor de 3 ó 4;  $R^2$  es hidrógeno, o, cuando  
 $n$  es 4,  $R^2$  es  $R^1$  o hidrógeno; y sus derivados.

5 El compuesto de fórmula general I contiene al menos un grupo  $R^1$ . Este es un grupo alcohol que puede ser recto o ramificado, y puede llevar sobre sí sustituyentes tales como grupos hidroxilo, carbonilo, oxígeno o ácido sulfónico. La cadena de alcohol puede estar también interrumpida por uno o  
10 más enlaces etilénicos o de éter.

Alternativamente,  $R^1$  puede ser un grupo aralcohol, tal como un grupo bencilo o alcoholbencilo. Se prefiere que el resto de arilo del grupo aralcohol sea un grupo alcoholfenilo en el que el  
15 grupo alcohol contiene de 8 a 18 átomos de carbono, y particularmente un grupo nonilfenilo. El grupo  $R^2$  puede ser hidrógeno o un grupo  $R^1$ , según el valor de  $n$ .

Así pues, los compuestos de fórmula I para uso en la presente invención comprenden:  
20

- (a) ésteres de mono- y di-alcohilsulfato,
- (b) ésteres de sulfato de condensados de óxido de alcoholeno con alcoholes, glicoles o alcohol-fenoles,
- 25 (c) alcanosulfonatos, y



420313

(d) mezclas de éstos.

Los sulfatos de alcoholilo para uso en la presente invención pueden tener uno o dos grupos alcoholilo. Los grupos alcoholilo pueden ser rectos o ramificados, pueden ser saturados o no saturados, y preferiblemente contienen más de 8 átomos de carbono, por ejemplo de 8 a 18 átomos de carbono. Los grupos alcoholilo pueden derivarse de la condensación de una olefina, por ejemplo de cuatro proporciones molares de propileno. Ejemplos específicos de grupos alcoholilo adecuados comprenden los grupos 2-etil-hexilo, laurilo, y tetrámero de propileno. Pueden usarse mezclas de sulfatos de alcoholilo en los que los grupos alcoholilo tienen longitudes de cadena que varían en torno a una longitud media deseada, como es el caso en que el grupo alcoholilo se deriva de un condensado de olefina.

Alcoholil-sulfatos típicos para uso en la presente invención incluyen los mono- ó di-octil-, nonil-, decil-, dodecil- y hexadecil-sulfatos.

Los condensados de ésteres de sulfato de óxido de alcoholileno para uso en la presente invención comprenden los monoésteres de sulfato de agentes tensioactivos no iónicos del tipo de condensado de óxido de alcoholileno, particularmente los condensados de óxido de alcoholileno con alcanoles o alcoholifenoles.

420313



Los óxidos de alcoholeno preferidos con los óxidos de etileno, propileno o butileno, o sus mezclas. Los alcoholes con los que éstos se condensan pueden ser monohidroxilados o polihidroxilados, que contienen preferiblemente 2 ó 3 grupos hidroxilo, y son alcaholes primarios o secundarios en los que los grupos alcoholilo son rectos o ramificados, y contienen preferiblemente más de 8 átomos de carbono, por ejemplo 8 a 18, y preferiblemente 12 a 15 átomos de carbono. Pueden usarse mezclas de alcoholes o glicoles en los que la longitud de cadena del grupo alcoholilo varía en torno a una longitud media deseada, como es el caso en que se derivan de un condensado de olefina. El alcohol-fenol con el que se condensa el óxido de alcoholeno puede contener uno o más grupos alcoholilo de los tipos anteriores. Los restos de fenol pueden contener uno o más grupos OH fenólicos, de los que todos, o sólo algunos, han sido condensados con los restos de óxido de alcoholeno. Pueden usarse mezclas de diferentes agentes tensioactivos no iónicos.

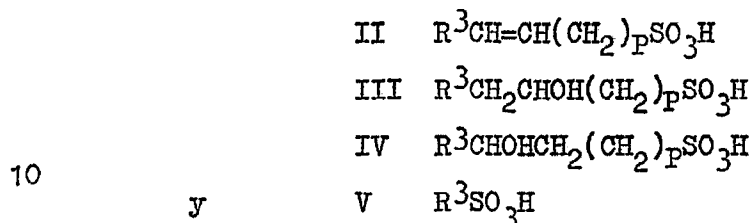
Ejemplos de agentes tensioactivos no iónicos cuyos ésteres de sulfato son adecuados para uso en la presente invención incluyen los poli(éter de alcoholeno) alcoholes, por ejemplo los derivados de



420313

4 a 14 moles de óxido de etileno y un alcohol de C<sub>8-14</sub>, u octil- ó nonil-fenol condensado con de 3 a 30 proporciones molares de óxido de etileno.

5 Los alcano sulfonatos para uso en la presente invención incluyen los de las fórmulas generales:



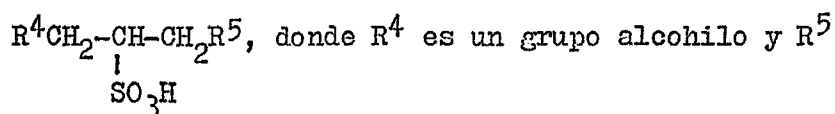
15 donde R<sup>3</sup> es una cadena de alcohol interrumpida opcionalmente por uno o más enlaces etilénicos y/o de éter, y que opcionalmente lleva uno o más grupos hidroxilo, carbonil-óxido ó -SO<sub>3</sub>H sustituyentes, y P tiene un valor de desde 0 a 11.

20 Se prefiere que los grupos alcohol a los que está unido el -SO<sub>3</sub>H contengan de 5 a 21, y particularmente de 11 a 18, átomos de carbono. Además, no es necesario que el grupo -SO<sub>3</sub>H esté unido al átomo de carbono terminal de la cadena, sino que puede formar parte de una cadena lateral. Así pues, los compuestos de fórmula V pueden prepararse por clorosulfonación de un hidrocarburo saturado, seguida de hidrólisis, para dar un producto de fórmula típica

25



420313



es hidrógeno o un grupo  $R^4$ .

5 Por otro lado, cuando se sulfona una alfa-olefina, el producto, tras la hidrólisis, será una mezcla de compuestos de fórmulas II, III y IV en las que el grupo  $-SO_3H$  está unido al átomo de carbono terminal.

10 Los alcanosulfonatos preferidos para uso en la presente invención son los productos obtenidos por sulfonación de alfa-olefinas de  $C_{14}-C_{18}$ , o de una mezcla de alcanos de cadena sustancialmente lineal que tienen una longitud media de cadena de desde 8 a 18, y particularmente de 12 a 14, átomos  
15 de carbono.

Se advertirá que el compuesto de fórmula I puede usarse en forma de uno de sus derivados, por ejemplo en forma de una sal de metal alcalino, particularmente una sal de sodio o de potasio, o una  
20 sal de amonio del mismo, por ejemplo una sal de sodio de un ácido sulfónico o una sal de sodio de un monoéster-sulfato.

Los agentes tensioactivos no iónicos adecuados para uso en la presente invención incluyen  
25 los condensados de óxidos de etileno, propileno o

420313



110

butileno, o sus mezclas. Los alcoholes con los que éstos se condensan pueden ser monovalentes o polivalentes, contienen preferiblemente 2 ó 3 grupos hidroxilo, y son alcanoles primarios o secundarios en los que el grupo alcohol es recto o ramificado, y contiene preferiblemente más de 8 átomos de carbono, por ejemplo de 8 a 18, y preferiblemente 12 a 15 átomos de carbono; o son poli(alcoholen-éter-glicoles) obtenidos por la condensación de uno o más moles de óxidos de alcoholeno con un alcohol o glicol. El grupo alcohol puede derivarse de la condensación de una olefina, por ejemplo de cuatro proporciones molares de propileno; o es un grupo de cadena recta, por ejemplo un grupo laurilo. Pueden usarse mezclas de alcoholes o glicoles en las que la longitud de cadena del grupo alcohol varía en torno a una longitud media deseada, como ocurre cuando se derivan de un condensado de olefina. El alcohol-fenol con el que se condensa el óxido de alcoholeno puede contener uno o más grupos alcohol de los tipos anteriores. Los restos de fenol pueden haber contenido uno o más grupos OH fenólicos, de los que todos, o sólo algunos, han sido condensados con los restos de óxido de alcoholeno. Pueden usarse mezclas de agentes tensio-activos no iónicos diferentes.

17



420313

5 Ejemplos de agentes tensioactivos no iónicos para uso en la presente invención incluyen los poli(alcoholen-éter)-alcanoles, por ejemplo los derivados de desde 4 a 14 moles de óxido de etileno y un alcohol de C<sub>8-12</sub>; y octil- ó nonil-fenol condensado con desde 5 a 15 proporciones molares de óxido de etileno.

10 Los agentes tensioactivos no iónicos pueden poseer grupos OH libres, o éstos pueden estar en forma de un derivado de los mismos, por ejemplo un éster, tal como un éster de acetato. Pueden usarse también en forma de sus sales de metal alcalino, por ejemplo de sodio o de potasio.

15 Pueden usarse mezclas de agentes tensioactivos aniónicos y no iónicos, y, desde luego, en la invención se ha comprobado que ésto es frecuentemente ventajoso, ya que las mezclas pueden mostrar efectos sinérgicos. Se prefiere una mezcla de un alcoholbencenosulfonato con un condensado de óxido de etileno de un alcoholfenol, en una proporción en peso de desde 50 a 80% del agente tensioactivo aniónico a desde 50 a 20% del agente tensioactivo no iónico. Se prefieren particularmente las mezclas de uno o más monononil-, undecil- o dodecibencenosulfonatos de sodio de cadena recta con un condensado de monoctil-

20

25

420313



o nonilfenol con 8 a 14, por ejemplo 9, proporcio-  
nes molares de óxido de etileno, o mezclas de uno o  
más de estos bencenosulfonatos con condensados de  
óxido de etileno con alcoholes secundarios de cadena  
5 larga (C<sub>12</sub>-C<sub>15</sub>). Es de desear que estas mezclas con-  
tengan los ingredientes aniónico y no iónico en pro-  
porciones en peso de desde 7:3 a 6:4.

Otros aditivos antiincrustantes adecuados  
para uso en la presente invención incluyen ciertos  
10 agentes floculantes y fosfatos condensados, con pro-  
porciones molares de M<sub>2</sub>O/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> de menos de 2:1, y pre-  
feriblemente 1,5:1 a 1:1, por ejemplo 1,0:1 a 1,2:1,  
y particularmente de aproximadamente 1,1:1, siendo M  
hidrógeno o un metal alcalino, particularmente pota-  
15 sio o sodio, tal como pirofosfato de sodio, metafos-  
fato de sodio o tripolifosfato de sodio. También  
pueden usarse, en otros puntos del proceso de lava-  
do, fosfatos condensados que tienen una proporción  
molar M<sub>2</sub>O:P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> de sustancialmente 1,1:1, y éste uso  
20 de los fosfatos condensados supone otro aspecto de  
la invención. En este otro aspecto de la invención,  
la formación de incrustaciones se inhibe teniendo un  
aditivo de fosfato presente en la fase líquida puesta  
en contacto con los cristales, por ejemplo por adi-  
25 ción del aditivo a un líquido que ya está en contacto

420313



5 con los cristales, como sucede si el aditivo se añade a una suspensión de cristales de hemihidrato en ácido fosfórico producida durante la acidulación de mineral de fosfato; y/o por tratamiento de los  
10 cristales con un líquido que contiene el aditivo, como ocurre cuando éste último se añade a los líquidos de lavado. Aunque no hay límite superior en cuanto a la cantidad de fosfato condensado añadido en este otro aspecto de la invención, se ha comprobado que estos fosfatos condensados son más efectivos, a igualdad de peso, que muchos otros aditivos antiincrustantes, particularmente otros fosfatos condensados. Por razones comerciales, en la invención se prefiere usar una concentración de 1,0% en  
15 peso o menos, por ejemplo 0,001 a 0,5, y preferiblemente 0,002 a 0,2% del aditivo, con relación al peso de la fase líquida. Un ejemplo específico de este otro aspecto de la invención es la adición del aditivo a las cajas estancas de líquido de lavado de las dos últimas etapas de un proceso de lavado  
20 en cuatro etapas, de modo que se aporta entre 0,001 y 0,05% en peso del aditivo en los líquidos de lavado. Si se desea, puede añadirse algo del aditivo, por ejemplo hasta aproximadamente 0,1% en peso, al  
25 agua añadida a la cuarta etapa de lavado. Los agen-

4.12.73

420313



tes flocculantes para uso en la presente invención son aquellos que no se degradan en proporción apreciable durante 5 minutos a 50°C en ácido fosfórico de 15% de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, y pueden seleccionarse de entre una  
5 gama de materiales que poseen esta estabilidad frente al ácido fosfórico. Se prefiere que el agente flocculante sea fundamentalmente de naturaleza no iónica o aniónica, y de naturaleza neutra o ácida, de modo que, por ejemplo una disolución del agente  
10 al 10% tenga un pH en el intervalo de 3 a 8. Agentes flocculantes preferidos incluyen polímeros de alto peso molecular, por ejemplo poliacrilamidas y sus derivados. Pueden emplearse mezclas de agentes flocculantes compatibles.

15 Los aditivos antiincrustantes para uso en la presente invención son materiales conocidos, y muchos son materiales disponibles en el comercio. Estos materiales disponibles en el comercio pueden usarse en su forma y pureza disponibles en el comercio.  
20 Las cantidades de aditivo a emplear indicadas anteriormente se dan, por lo tanto, en términos del ingrediente activo.

Como se ha indicado antes, aunque la invención encuentra un uso especial para reducir la deposición de incrustaciones de yeso durante el lavado de  
25

420313



la torta de filtro de hemihidrato en un procedimiento en húmedo para la producción de ácido fosfórico, puede aplicarse también, naturalmente, a otros procedimientos en los que tiene lugar la formación de incrustaciones de sulfato de calcio durante el lavado de hemihidrato. En estos casos, el lavado de los cristales de hemihidrato se realizará en lo esencial como se ha descrito anteriormente.

10                   Se cree que son nuevas las válvulas centrales para uso en filtros a vacío de tipo de cubeta giratoria, que han sido modificadas perforando aberturas a través de sus paredes para permitir la inyección de un aditivo en una corriente de líquido de filtración que circula a través de la válvula.

15                   Por lo tanto, la invención proporciona también un bloque de válvula para uso en la válvula central de un filtro de tipo de cubeta giratoria, bloque que tiene orificios longitudinales a su través y

20                   que ha sido modificado proveyendo una abertura a través de una pared lateral del mismo, con lo que puede introducirse un aditivo en un orificio longitudinal. La invención proporciona también un filtro de tipo de cubeta giratoria que está provisto de un

25                   bloque de válvula central de la invención.

4.12.73



11  
420313

La invención se ilustra a continuación por medio de los Ejemplos siguientes, en los que todas las partes y tantos por ciento son en peso, si no se indica otra cosa:

5

Ejemplo 1

Se determinó la formación de incrustaciones en una instalación de ensayo, en la que una muestra de torta de filtro de hemihidrato, obtenida durante la preparación de ácido fosfórico a partir de mineral de Togo, se lavó con una serie de lavados y se recogió el líquido de filtración de cada lavado. Cada líquido de filtración se dejó reposar durante 4 horas para permitir la formación de incrustación, y se estimó el grado de formación de incrustaciones en términos del peso en seco de sólidos depositados durante este tiempo. Los sucesivos líquidos de lavado de la torta del filtro contenían proporciones progresivamente menores de ácido fosfórico, para simular tan exactamente como fuera posible las condiciones de lavado que se emplearían durante una operación de lavado continua de etapas múltiples de un filtro, en un procedimiento comercial.

15  
20  
25

Se preparó una suspensión a temperatura am-

420313



biente mezclando 184 partes de hemihidrato con ácido fosfórico (345 partes, 62,5% de  $P_2O_5$ ), ácido sulfúrico (9,2 partes, 100% de  $SO_4H_2$ ) y agua (82 partes) y calentado a 95°C. Esta suspensión se filtró bajo vacío, y se desechó el líquido de filtración. La torta del filtro se lavó después con 123 partes de ácido fosfórico (18% de  $P_2O_5$ ) a 55°C, y también se desechó el líquido de filtración. La torta de filtro se lavó después con 135 partes de ácido fosfórico de 10% de  $P_2O_5$  a 55°C, y el líquido de filtración se recogió, como líquido de lavado. 1. Finalmente, la torta del filtro se lavó con 92 partes de agua a 55°C, y el líquido de filtración se recogió (líquido de lavado 2).

Todos los líquidos de filtración individuales se dejaron reposar en vasos cubiertos durante 4 horas a temperatura ambiente, para permitir la formación de incrustaciones. Al final de este período de tiempo, la incrustación se desprendió del vaso por rascado, se lavó en acetona, se secó con aire y se pesó.

El ensayo anterior se efectuó con aditivo añadido a los líquidos de lavado (ensayo A); después, con aditivo añadido a los líquidos de filtración obtenidos de cada lavado (simulando con ello la



420313

adición a la válvula central de un filtro) (ensayo B). Los resultados se dan a continuación. Cuando no había presente ningún aditivo, se formaron 0,32 g. y 0,07 g. de incrustaciones en los líquidos de lavado 1 y 2, respectivamente.

5

10

15

20

25

Aditivo	Cantidad de aditivo añadida, ppm (peso/peso)	Reducción del peso de incrustación formada en g entre los ensayos A y los ensayos B	
		Líquido de lavado 1	Líquido de lavado 2
Dodecilbencenosulfonato de sodio	100	0,200	0,047
Comprox (una mezcla de 70:30 peso/peso de dodecilbencenosulfonato de sodio y nonilfenol condensado con 9 moles de óxido de etileno.)	100	0,192	0,005
Teepol CH53 (una mezcla 70:30 peso/peso de laurilbencenosulfonato de sodio y nonilfenol condensado con 8 a 9 moles de óxido de etileno).	100	0,192	0,022



71 013 1973

# 420313

## Ejemplo 2

Se repitió el procedimiento del Ejemplo 1, usando diferentes proporciones de aditivos. Los resultados se exponen a continuación.

5

10

15

20

25

Aditivo	Cantidad de aditivo usado en ppm. (peso/peso)	Diferencia en el peso de incrustación formada en g entre los ensayos A y los ensayos B	
		Líquido de lavado 1	Líquido de lavado 2
Dodecibencenosulfonato de sodio	50	0,210	0,063
Teepol CH53	200	0,172	0,004
Comprox	50	0,201	0,024
	200	0,168	0,010

420313

Ejemplo 3

Se repitió el procedimiento del Ejemplo 1 con cierto número de otros aditivos, y los resultados se indican a continuación.

5

10

15

20

25

Aditivo	Cantidad de aditivo usado en ppm. (peso/peso)	Diferencia en el peso de incrustación formada (g) entre los ensayos A y B. Líquido de lavado 1    Líquido de lavado 2	
Xilensulfonato de sodio	200	0,110	0,020
Octilsulfonato de sodio	100	0,090	0,010
Teepol 610 (un dialcohol-sulfato)	200	0,085	0,013
Laurilsulfato de sodio	50	0,040	0,043

420313



	Aditivo	Cantidad de aditivo usado en ppm. (peso/peso)	Diferencia en el peso de incrustación formada (g) entre los ensayos A y los ensayos B. Líquido de lavado 1    Líquido de lavado 2	
5				
10	Fosfato condensado, proporción molar $\text{Na}_2\text{O}:\text{P}_2\text{O}_5$ 1,1:1	200	0,065	0,008
15	Condensado de nonilfenol con 9 moles de óxido de etileno	200	0,070	0,010
20	Condensado de un alcohol secundario con 9 moles de óxido de etileno, vendido con la marca de fábrica de NID 1000 B	200	0,090	0,040
25	Sal de sodio del éster de sulfato de un alcohol-fenol condensado con aproximadamente 8,5 moles de óxido de etileno, vendido con la marca de fábrica de Solumin FP 8550	200	0,050	0,020

4.12.73



420313



- REIVINDICACIONES -

5

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 que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

10  
15  
20  
25

1ª.- Un procedimiento para reducir la formación de incrustaciones, principalmente la formación de incrustaciones de sulfato de calcio, durante la producción de ácido fosfórico, en el que se lavan cristales de sulfato de calcio anhidrita y/o hemihidrato de sulfato de calcio con un líquido circulante que contiene un aditivo anti-incrustante, caracterizado por incorporar el aditivo anti-incrustante en el líquido entre el punto en que se separa de los cristales y el punto en que se recoge para su recirculación.

2ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado por efectuar el lavado sobre un filtro a vacío, y preferiblemente un filtro de

4.12.73

420313



cubeta giratoria, y añadir el aditivo anti-incrustante antes de que el líquido llegue a la caja estanca, por ejemplo a través de aberturas situadas en la válvula central del filtro.

5                   3ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizada porque el aditivo anti-incrustante está seleccionado de entre: ácidos alcarilsulfónicos, preferiblemente ácidos alcoholbencenosulfónicos de alcohol de C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>, y sus sales; monoésteres de alcohol-sulfato y sus sales; diésteres de alcohol-sulfato; ésteres de sulfato de óxido de alcoholeno, preferiblemente óxido de etileno o propileno, condensados con alcoholes, glicoles o alcoholfenoles; los productos de sulfonación de una alfa-olefina de  
10                   C<sub>14</sub>-C<sub>18</sub> y sus sales; los productos de sulfonación de un alcano de cadena sustancialmente recta que tiene una longitud media de cadena de desde 8 a 18 átomos de carbono, y sus sales; y agentes tensioactivos del tipo de condensados de óxido de alcoholeno.

20                   4ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el aditivo anti-incrustante está seleccionado de mezclas de un ácido alcoholbencenosulfónico, o una sal del mismo, con un condensado de óxido de etileno de un alcoholfenol, en proporciones en peso de desde 1:1 a 4:1, y preferiblemente  
25

420313



de 7:3 a 6:4, respectivamente.

5 5ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el aditivo anti-incrustante está seleccionado de entre agentes floculantes que no son degradados en grado apreciable durante 5 minutos a 50°C en ácido fosfórico de 15% de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, preferiblemente poliacrilamidas y derivados de las mismas, y fosfatos condensados de una proporción molar de M<sub>2</sub>O:P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> de 1:1 a 1,5:1, por ejemplo aproximadamente 1,1:1, siendo M hidrógeno o un metal alcalino.

15 6ª.- Un procedimiento para producir ácido fosfórico por el procedimiento en húmedo en el que se produce una suspensión de cristales de hemihidrato de sulfato de calcio en ácido fosfórico, esta suspensión se filtra en un filtro de vacío del tipo de cubeta giratoria y después es lavado con un líquido en circulación en cierto número de etapas, caracterizado por incorporar un aditivo anti-incrustante, seleccionado de ácidos alcohilbencenosulfónicos y sus sales de sodio o amonio, en el líquido, entre el punto en que se separa de los cristales y el punto en que se recoge para recircularlo a los cristales.

20 7ª.- Un procedimiento para producir ácido fosfórico por el procedimiento en húmedo, en el que se

420313



5 produce una suspensión de cristales de hemihidrato de sulfato de calcio en ácido fosfórico, esta suspensión es filtrada sobre un filtro de vacío del tipo de cubeta giratoria, y después se lava con un líquido circulante en cierto número de etapas, caracterizado por incorporar en el líquido un aditivo anti-incrustante, seleccionado de entre condensados de óxido de etileno con alcoholes de C<sub>8</sub>-C<sub>12</sub>, octilfenol o nonilfenol y sus ésteres de sulfato, entre el punto en que se separa de los cristales y el punto en que se recoge para recircularlo a los cristales.

15 8ª.- Un procedimiento para producir ácido fosfórico por el procedimiento en húmedo, en el que se produce una suspensión de cristales de hemihidrato de sulfato de calcio en ácido fosfórico, esta suspensión se filtra sobre un filtro de vacío del tipo de cubeta giratoria y después se lava con un líquido circulante en un número de etapas, caracterizado por incorporar en el líquido un aditivo anti-incrustante, seleccionado de ésteres de mono- y dialcohol-sulfato en los que cada grupo alcoholilo contiene de 8 a 18 átomos de carbono, y sus derivados, entre el punto en que se separa de los cristales y el punto en que se recoge para recircularlo a los cristales.

420313



5 9<sup>a</sup>.- Un procedimiento para producir ácido fosfórico por el procedimiento en húmedo, en el que se produce una suspensión de cristales de hemihidrato de sulfato de calcio en ácido fosfórico, esta suspensión se filtra sobre un filtro de vacío del tipo de cubeta giratoria, y después se lava con un líquido circulante en cierto número de etapas, caracterizado por incorporar en el líquido un aditivo anti-incrustante seleccionado de los productos de sulfonación de olefinas o alcanos de cadena sustancialmente lineal, y derivados de estos productos de sulfonación, entre el punto en que se separa de los cristales y el punto en que se recoge para recircularlo a los cristales.

15 10<sup>a</sup>.- Un procedimiento para producir ácido fosfórico por el procedimiento en húmedo, en el que se produce una suspensión de cristales de hemihidrato de sulfato de calcio en ácido fosfórico, esta suspensión se filtra después sobre un filtro de vacío del tipo de cubeta giratoria y después se lava con un líquido circulante en un número de etapas, caracterizado por incorporar en la suspensión un aditivo anti-incrustante, seleccionado de fosfatos condensados de metales alcalinos de una proporción molar  $M_2O:P_2O_5$  de aproximadamente 1,1:1, antes de la filtración, o bien en

20

25

4.12.73

420313

23 JUL 1971



el líquido, en el punto en que se separa de los cristales y el punto en que se aplica de nuevo a los cristales.

5 11ª.- Un procedimiento para producir ácido fosfórico por el procedimiento en húmedo, en el que se produce una suspensión de cristales de hemihidra-  
to de sulfato de calcio en ácido fosfórico, esta suspensión se filtra después sobre un filtro de vacío del tipo de cubeta giratoria, y después se lava  
10 con un líquido circulante en cierto número de etapas, caracterizado por incorporar en el líquido, entre el punto en que se separa de los cristales y el punto en que se recoge para recircularlo a los cristales, un aditivo anti-incrustante seleccionado de acrilamidas y sus derivados.  
15

12.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 6ª a 11ª, caracterizado por añadir aditivo anti-incrustante al líquido a través de aberturas en la válvula central del filtro.

20 13ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 6ª a 12ª, caracterizado por añadir aditivo anti-incrustante sólo en aquellas corrientes de líquido que contienen menos de 30% de  $P_2O_5$ .

25 14ª.- Un procedimiento para reducir la

Re  
11.7.74

420313

23 JUL



formación de incrustaciones, principalmente la formación de incrustaciones de sulfato de calcio, durante la producción de ácido fosfórico.

5 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de treinta y cinco hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

P.A.

23 JUL 74

10

Amor

11.7.74  
DBF.