

MINISTERIO DE INDUSTRIA  
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

19	ES	11	NUMERO	445520	10	A1
		21				
		22	FECHA DE PRESENTACION	25 FEB. 1976		

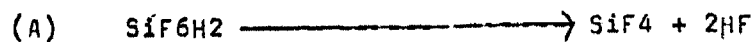
PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
EN 75 05 791	25 de febrero de 1.975	Francia.
47 FECHA DE PUBLICIDAD	61 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C01B//A23J	
64 TITULO DE LA INVENCION		
PROCEDIMIENTO DE CONCENTRACION Y DE DEPURACION SIMULTANEAS DE UNA SOLUCION ACUOSA DE ACIDO FOS- FORICO EN DERIVADOS FLUORADOS.		
71 SOLICITANTE (ES)		
Société Anonyme llamada: PROREA.		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
11, rue Antonin Raynaud, 92300 LEVALLOIS- PERRET, Fran- cia.		
72 INVENTOR (ES)		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE		
GOMEZ ACE RO.		

La presente invención tiene por objeto un procedimiento que permite realizar simultáneamente la concentración así como la depuración de soluciones de ácido fosfórico.

5. Se sabe que el ácido fosfórico producido poniendo en práctica los procedimientos denominados "por vía húmeda" contiene una cantidad de fluor del orden del 2%, lo que le hace inapropiado para toda utilización que se refiera a la fabricación de fosfatos de calcio o de magnesio destinados en particular a la alimentación de ganado.

10. Dicho elemento proviene de las impurezas del fosfato mineral utilizado como materia prima en la fabricación del ácido fosfórico y se encuentra en el ácido, en forma de derivados del ácido hexafluosilícico  $\text{SiF}_6\text{H}_2$ , los cuales se descomponen por lo demás en el seno del ácido fosfórico en tetrafluoruro de silicio  $\text{SiF}_4$ , y en ácido fluorhídrico HF según la reacción:



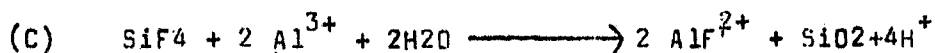
20. Además, el tetrafluoruro de silicio se hidroliza igualmente dando un precipitado de sílice según la reacción:



25. Además, el fosfato mineral contiene igualmente impurezas metálicas y en particular aluminio, que reacciona con HF y  $\text{SiF}_4$  formando complejos fluorados solubles del tipo  $\text{AlF}_2^+$  y  $\text{AlF}^{2+}$ .

30. En consecuencia, con la finalidad de eliminar el fluor combinado en el aluminio y en otros metales tales como metales alcalinos procedentes igualmente del mineral, se desea que la cantidad de sílice presente en el ácido fos-

fórico, esté en ligero exceso, conforme a la ley de acción de masa, a fin de que la reacción reversible siguiente:



se efectue preferentemente en el sentido 1.

5.

A partir de las consideraciones anteriores, se ha elaborado por tanto un cierto número de procesos que tratan de promover la eliminación, en forma de gas o vapores de  $\text{SiF}_4$  y de  $\text{HF}$ , del fluor presente en las soluciones de ácido fosfórico.

10.

Tales procedimientos, basados en la diferencia entre las tensiones de vapores de  $\text{SiF}_4$  y de  $\text{HF}$  por una parte, y de soluciones de ácido fosfórico por otra, consisten generalmente en someter las soluciones ya sea a la acción del calor o bien a la acción del vacío, o incluso a la acción simultánea de estos dos factores de modo que  $\text{SiF}_4$  y  $\text{HF}$  se eliminen en forma de vapores conjuntamente con una cierta cantidad de agua de la solución de ácido fosfórico.

15.

Para fijar ideas, se puede en particular, ya sea evaporar en vacío la solución de ácido fosfórico llevada a una temperatura del orden de varias centenas de grados, o bien hacer burbujear en la solución aire caliente o vapor.

20.

Sin embargo, la puesta en práctica de tales procedimientos no permite obtener un ácido fosfórico que presente una proporción en fluor suficientemente baja para permitir su utilización ulterior con vistas a la síntesis de alimentos.

25.

Es por tanto necesario, con este fin, utilizar un ácido fosfórico obtenido a partir del fósforo o que resulte de la extracción selectiva por disolvente a partir

30.

de un ácido fosforico impuro, extracción seguida de una destilación que permite recuperar el ácido puro, dicho de otra forma recurrir a procedimientos onerosos y relativamente complejos.

5.

Además, los procedimientos conocidos no permiten realizar a la vez una concentración y una depuración suficientes de dichas soluciones ácidas, y además consumen una cantidad de energía notable, lo que ocasiona un precio de costo operacional elevado.

10.

La presente invención permite remediar los inconvenientes de los procedimientos conocidos y esquematizados en lo que antecede, y tiene por objeto un procedimiento que permite simultáneamente concentrar y depurar eficazmente una solución acuosa de ácido fosfórico, pudiendo ser utilizado el ácido que resulta para realizar la síntesis de fosfatos alimenticios, siendo dicho procedimiento de una puesta en práctica simple y de un precio de costo módico

15.

20.

La invención tiene por tanto como objeto un procedimiento de concentración y de depuración simultáneas de una solución acuosa de ácido fosfórico en derivados fluorados, que consiste en efectuar en contínuo las operaciones concomitantes siguientes:

25.

30.

- se lleva la solución acuosa de ácido fosfórico a concentrar y purificar hacia un recinto o torre,
- se pone en contacto en la torre esta solución acuosa de ácido fosfórico con una corriente de gases calientes,
- se recoge en la parte inferior de la torre el ácido fosfórico concentrado y purificado en los derivados fluorados,
- se evacua sensiblemente en el vértice de la torre el agua y los derivados fluorados que resultan de la concentración y

5. de la depuración de la solución acuosa de ácido fosfórico, caracterizándose porque, previamente a su conducción hacia la torre, la solución acuosa de ácido fosfórico se mezcla por una parte con agua y por otra, con una fracción del ácido fosfórico concentrado y purificado recogido en la base de la torre.

10. Otras características y ventajas de la invención se pondrán de manifiesto a continuación con el transcurso de la descripción que sigue dada a título de ejemplo meramente ilustrativo pero en modo alguno limitativo y con referencia al dibujo y diagrama anexos, en los que:

La figura 1 representa esquemáticamente un dispositivo que permite explicar el procedimiento según la invención.

15. La figura 2 representa un diagrama que permite igualmente poner de manifiesto el procedimiento según la invención.

20. En la figura 1 se ha representado un recinto o torre 1 que recibe en su vértice, según la flecha F1, una solución de ácido fosfórico procedente de un primer tanque 2, alimentado a su vez por una parte de una solución de ácido fosfórico bruto (por tanto destinada a ser concentrada y purificada) según la flecha F2 y, por otra, de agua según la flecha F3. La referencia 3 designa un conjunto motor-agitador apto para homogeneizar la solución contenida en el tanque 2.

25. La solución llevada al vértice de la torre 1 según la flecha F1 se divide en finas gotitas y se reparte en la torre 1 por medio de un dispositivo giratorio 4 que coopera con un emparrillado de repartición 5 de por sí con-

30.

cido.

5. La referencia 6 designa un segundo tanque dispuesto en la base de la torre 1 y que recibe la solución de ácido fosfórico concentrado y purificado. Una fracción de esta solución es llevada hacia el exterior según la flecha F4 mientras que otra fracción puede derivarse hacia el primer tanque 1 por mediación de una canalización 7.

10. Por lo demás, un quemador referenciado globalmente por el índice 8 es apto para insuflar una corriente de gases calientes materializada por las flechas F5 de tal modo que los gases asciendan y se repartan de una manera homogénea y regular sobre toda la sección de la torre 1. Este quemador es alimentado por ejemplo de fuel.

15. Además, el vértice de la torre 1 comprende una conducción 9 destinada a evacuar el agua y las impurezas eliminadas del ácido fosfórico.

El procedimiento según la invención puede ser explicado de la siguiente manera:

20. El primer tanque 2 es alimentado en continuo por una parte según F2 de ácido fosfórico bruto que titula aproximadamente al 28,7% de anhídrido fosfórico P2O5 y 1,72% de fluor y, por otra parte, según F3 de agua, siendo la relación ponderada entre el caudal de ácido bruto y el caudal de agua, al menos igual a 1,5 por ejemplo 2,4.

25. Esta mezcla es entonces dirigida al vértice de la torre 1 según F1 y dividida en finas gotitas por el dispositivo 4 y el emparrillado 5 como anteriormente se ha indicado. Estas gotitas encuentran en la torre 5 los gases calientes procedentes del quemador 8 (así como además una cierta cantidad de vapor de agua que resulta de la acción de los ga-

30.

ses sobre la solución contenida en el tanque 6). Resulta así simultáneamente una concentración del ácido, y, igualmente, una depuración, siendo arrastrados los compuestos del fluor tales como HF y SiF<sub>4</sub> en forma gaseosa por los gases calientes.

5. El agua y las impurezas son entonces evacuadas por mediación de la conducción 9 hacia una torre de lavado, en la que los compuestos fluorados condensados pueden ser recuperados con vistas a la síntesis de productos comerciales.

10. El ácido concentrado y purificado es por tanto recogido en el tanque 6.

Este ácido titula al 52,1% de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> y contiene menos del 0,2% de fluor.

15. Una cierta parte de este ácido es por tanto llevada hacia el exterior según la flecha F4 mientras que la fracción restante se dirige según 7 al tanque 2 para mezclarse allí con ácido bruto y con agua y después la mezcla dirigida hacia el vértice de la torre según F1, y así sucesivamente. Otro modo, una cierta cantidad de ácido purificado y concentrado es reciclada en el dispositivo de concentración y de purificación.

20. Se observará que la relación ponderal entre el caudal de ácido reciclado hacia el tanque 2 y el caudal de ácido llevado hacia el exterior según F4 está comprendida entre 7 y 17, por ejemplo 12,1.

25. Para fijar ideas, se dá a continuación, a título de ejemplo, las condiciones de funcionamiento de una unidad de concentración y de depuración simultáneas de ácido fosfórico que pone en práctica el procedimiento según la invención.

30.

Caudal de ácido fosfórico bruto (que titula 28,7% de P2O5 y que contiene 1,27% de F) según F2: 1 tonelada/hora

Caudal de agua según F3: 0,4 m<sup>3</sup>/hora

Caudal de ácido fosfórico conducido según F1: 8,07 toneladas/hora

(D) Caudal de ácido fosfórico concentrado y depurado (que titula 52,1% de P2O5 y que contiene 0,2% de F) producido según F4: 0,55 toneladas/hora

Caudal de ácido fosfórico concentrado y purificado reciclado según 7: 6,67 toneladas/hora

Temperatura de los gases F5: 700°C aproximadamente

Temperatura de los gases en el conducto 9: 90°C a 130°C.

Temperatura del ácido producido F4: 85°C a 110°C.

A título comparativo y en condiciones de funcionamiento similares, el ácido producido contiene 0,55% de F en lugar de 0,27% si no se añade agua en el tanque 2 según F3.

Esta particularidad además se ilustra por el diagrama de la figura 2 establecido experimentalmente por la entidad solicitante, el cual representa el rendimiento de defluorización n en función del factor K definido como sigue:

$$k = 1 + \frac{U}{A1} \times \frac{C2}{C2-C1}$$

Siendo W la cantidad de agua añadida según F3

Siendo A1 la cantidad de ácido bruto según F2

Siendo C1 la concentración inicial del ácido

(E) Siendo C2 la concentración final del ácido

Estando a su vez definido el rendimiento n por la relación:

$$n = 1 - \frac{f2}{f1} \times \frac{C1}{C2}$$

Siendo f1 y f2 las proporciones en fluor del ácido bruto y concentrado respectivamente.

El diagrama de la figura 2 muestra por tanto claramente que el rendimiento de depuración aumenta cuando se añade agua al ácido bruto, de modo que valores de 0,95 puedan ser fácilmente alcanzados.

5. El procedimiento según la invención permite por tanto realizar a la vez la concentración y la depuración de un ácido fosfórico de tal modo que un producto apto para ser utilizado para síntesis de fosfatos alimenticios sea de este modo obtenido.

10. Además es preciso hacer notar que la puesta en práctica de dicho procedimiento no necesita más que una instalación simple clásica y poco onerosa.

15. Además, el proceso operacional se efectúa entre gotitas y gas, y conviene hacer notar que la "resistencia interna" del proceso es pequeña, lo que ocasiona importantes economías energéticas que se saldan por un precio de costo operacional módico.

20. Quede bien entendido, que la invención no se limita en modo alguno a la forma de realización descrita y representada que no ha sido dada más que a título de ejemplo.

En particular, se puede sin salir del marco de la invención, aportar modificaciones de detalle, cambiar algunas disposiciones y composiciones, o sustituir algunos medios por otros equivalentes.

25. A título de ejemplo, es posible añadir silice, eventualmente, para aumentar la relación  $\text{SiO}_2/\text{F}$  en el ácido tratado y por consiguiente, facilitar la formación y el desprendimiento de los derivados fluorados gaseosos.

30. Describa suficientemente la naturaleza del invento así como la manera de realizarlo en la práctica, de-

be hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle, en cuanto no alteren su principio fundamental.

REIVINDICACIONES

5. 1.- Procedimiento de concentración y de depuración simultáneas de una solución acuosa de ácido fosfórico en derivados fluorados, que consiste en efectuar en continuo las operaciones concomitantes siguientes: se lleva la solución acuosa de ácido fosfórico a concentrar y purificar hacia un recinto o torre; se pone en contacto en la torre esta solución acuosa de ácido fosfórico con una corriente de gases calientes; se recoge en la parte interior de la torre el ácido fosfórico concentrado y purificado en los derivados fluorados; y se evacua sensiblemente en el vértice de la torre el agua y los derivados fluorados que resultan de la concentración y de la depuración de la solución acuosa de ácido fosfórico, caracterizado porque previamente a su conducción hacia la torre, la solución acuosa de ácido fosfórico es mezclada por una parte con agua y, por otra, con una fracción del ácido fosfórico concentrado y purificado recogido en la base de la torre.

10.

15.

20.

25. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la relación ponderal entre el caudal de la solución acuosa de ácido fosfórico y el caudal de agua es superior, y preferentemente, de forma sensible, igual a 2,4.

30. 3.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque la relación ponderal entre el caudal de ácido concentrado y purificado mezclado a la solución acuosa de ácido fosfórico y el caudal de ácido

concentrado y purificado llevado hacia el exterior, está comprendida entre 7 y 17 y preferentemente de forma sensible igual a 12,1.

5. 4.- Procedimiento de concentración y de depuración simultáneas de una solución acuosa de ácido fosfórico en derivados fluorados, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria e ilustrado en los adjuntos dibujos.

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

Madrid,

PROREA 25 FEB. 1977

GOMEZ ACEBS Y MODEI

In. p. Firmado: L. Goñi Fernández

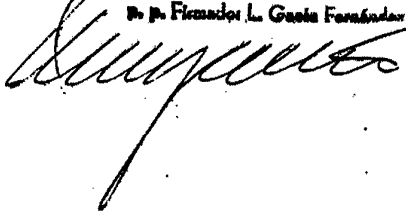
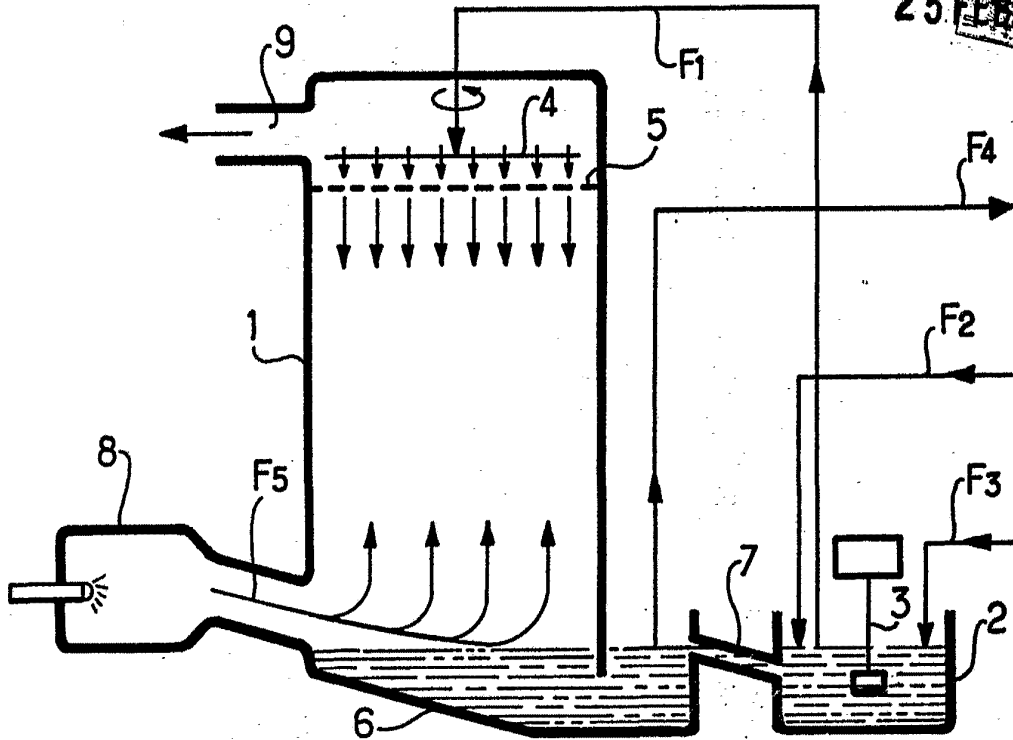
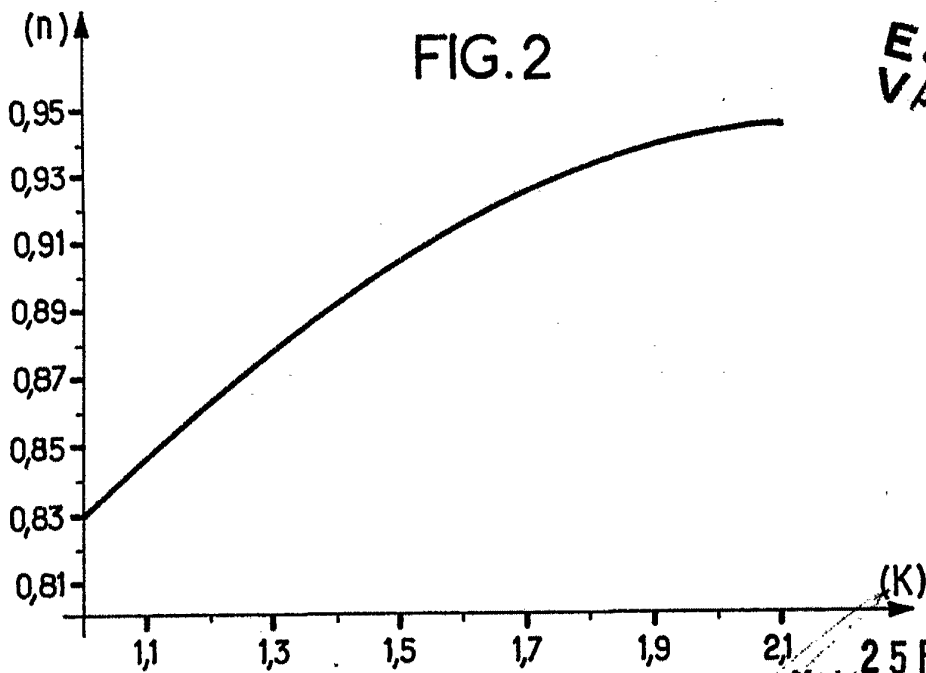


FIG.1



25 FEB 1976

FIG.2



ESCALA VARIABLE

25 FEB. 1976

Madrid GÓMEZ AGUDO Y MUÑOZ  
Ingenieros de Oficio L. García Hernández