

MINISTERIO DE INDUSTRIA  
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

⑩ ES	⑪	NUMERO	⑩ A1
	⑫	452.939	
	⑬	FECHA DE PRESENTACION	
		- 2 NOV. 1976	

PATENTE DE INVENCION

③① PRIORIDADES:		
③② NUMERO	③③ FECHA	③④ PAIS
75.33657	4 de noviembre de 1.975	Francia.
④⑦ FECHA DE PUBLICIDAD	⑤① CLASIFICACION INTERNACIONAL	⑥② PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C01B	
⑥④ TITULO DE LA INVENCION		
PROCEDIMIENTO CONTINUO DE FABRICACION DE ACIDO FOSFORICO POR VIA HUMEDA.		
⑦① SOLICITANTE (S)		
RHONE-POULENC INDUSTRIES.		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
22, avenue Montaigne, 75-PARIS (8ème), Francia.		
⑦② INVENTOR (ES)		
Jean-François GIELLY. Ing.		
⑦③ TITULAR (ES)		
⑦④ REPRESENTANTE		
GOMEZ ACEBO.		

La presente invención se refiere a la fabricación de ácido fosfórico por vía húmeda a partir de minerales de fosfatos, y más particulamente a partir de fluorapatita. Los procedimientos continuos de la fabricación de ácidos fosfóricos actuales comprenden principalmente una zona de reacción y otra de filtración. La zona de reacción se compone de uno o varios reactores donde se introducen las materias primas, mineral de fosfato, ácido sulfúrico y líquidos reciclados procedentes del lavado del residuo sólido. La zona de reacción está provista de un sistema de enfriamiento más o menos importante según el tipo de reacción, reacción en sulfato de calcio dihidratado, en hemidrato, en anhídrita, que tienen lugar a temperaturas diferentes y presentan una cantidad variable de calorías a eliminar. A menudo se opera el enfriamiento por evaporación. Se conoce en particular los sistemas de enfriamiento por puesta en vacío parcial de la zona de reacción, e incluso por tratamiento en vacío parcial de un caudal limitado del medio reaccional.

Otro tipo de enfriamiento, ampliamente utilizado, es el enfriamiento por aire. Estos diferentes métodos de enfriamiento han sido en particular descritos en "PHOSPHORIC ACID" por A.V. SLACK, ed. 1968 p. 227 a 231.

En el enfriamiento por aire, se hace circular aire a la superficie de la zona de reacción de modo que se cargue de humedad y arrastre las calorías en exceso. Este sistema, del que la presente invención es una mejora, es completado obligatoriamente por un dispositivo destinado al lavado del aire, cargado de los compuestos arrastrados, antes de su rechazo a la atmósfera; este lavado permite en particular eliminar los compuestos fluorados procedentes del mineral, siendo estos compuestos principalmente ácido fluorhídrico HF, tetrafluoruro de silicio SiF<sub>4</sub>, emitidos en

en proporciones variables, al mismo tiempo que el vapor de agua y la anhídrita carbónica, por reacción de ataque del mineral fosfatado.

5. La zona de filtración está realizada corrientemente por uno o varios filtros provistos de medios de lavado metódico. Se realiza un lavado metódico sobre un filtro dividido en sectores de la siguiente manera: después de haber recogido el ácido fuerte que constituye la producción, se lava el sulfato de calcio en la otra porción extrema por agua, que se carga de un poco de ácido fosfórico y vuelve el ácido muy débil; se recicla el ácido muy débil al sector siguiente, donde se vuelve ácido débil y así sucesivamente, hasta el ácido medio que es enviado a la zona de reacción.

10. A fin de producir un ácido fosfórico concentrado, el agua necesaria para el conjunto del sistema reacción-filtración, es medida y repartida rigurosamente para responder a las diferentes necesidades de agua, en particular humectado del mineral, dilución del ácido sulfúrico, lavado metódico del sulfato de calcio, así como lavado del aire de enfriamiento. Se denomina comúnmente este agua "agua de procedimiento". Ahora bien, es frecuente que el lavado del aire aumente la cantidad de agua consumida, y conduzca a cantidades importantes de líquido, que representan efluyentes no valorizados pero que es preciso algunas veces neutralizar antes de rechazar.

15. Una de las finalidades de la invención es realizar un procedimiento continuo de fabricación de ácido fosfórico sin ningún rechazo líquido contaminante, y sin aumento del agua consumida.

20. El procedimiento continuo de fabricación de ácido fosfórico de la invención es del tipo en el que se hace reaccionar

5. mineral de fosfato, y ácido sulfúrico en una zona de reacción, en presencia de ácido fosfórico diluido, y se separa el ácido fosfórico fuerte del sulfato de calcio en una zona de filtración provista de medios de lavado metódico del sulfato de calcio, por agua o agua de procedimiento. Según la invención se enfría en continuo la zona de reacción por evaporación por medio de una circulación de aire por la superficie de la zona de reacción, y se lava los gases evaporados por medio de una parte del agua de procedimiento, se recoge la solución obtenida por lavado de los gases

10. y se la envía a la zona de reacción de modo que los compuestos gaseoso solubles en el agua retornen al medio reaccional de donde son recogidos con ácido fuerte que constituye la producción.

15. Generalmente se elige para el lavado de los gases una parte a lo sumo igual al 25% aproximadamente del agua de procedimiento. Según una forma precedente se recoge la solución de lavado de los gases y se la envía a la zona de reacción por mediación de un paso a través de la zona de filtración a título de una parte al menos del agua de procedimiento. Se tiene entonces el resultado ventajoso de realizar sobre el filtro un lavado metódico con ayuda de un líquido caliente. En efecto durante el lavado

20. de los compuestos gaseoso, el líquido y los gases tienden a ponerse en equilibrio térmico. En esta caso el caudal del líquido tomado en el agua de procedimiento para el lavado de los gases no es superior al que habría sido utilizado en el lavado metódico del sulfato de calcio. Generalmente se prefiere tomar en el agua

25. de procedimiento un caudal de agua a lo sumo igual al 80% aproximadamente del caudal total y enviar este caudal tomado como líquido de lavado de los gases. Se recoge la solución de lavado, se la envía a la zona de filtración para el lavado del sulfato de calcio, y se utiliza el caudal restante de agua para un lavado suple-

30.

mentario del sulfato de calcio.

5. Todavía se tiene la posibilidad de recoger la solución de lavado y de enviarla a la zona de filtración como anteriormente, pero en lugar de enviarla directamente al lavado del sulfato de calcio, se la utiliza en primer lugar sobre una parte de la zona de filtración desprovista del sulfato de calcio, de modo a lavar primeramente la superficie filtrante. La solución después de este primer paso es a continuación reciclada sobre el sulfato de calcio como anteriormente.

10. Se realiza generalmente el lavado de los gases con ayuda de un aparato conocido de por sí y capaz de realizar el contacto gas-líquido, eligiéndose preferentemente un aparato de contra-corriente por pulverización de líquido. Preferentemente se realiza el lavado de los gases a contra-corriente en un aparato  
15. capaz de reciclar en continuo el líquido de lavado, de modo a obtener una buena absorción en un volumen relativamente reducido de líquido.

20. Se pone en práctica ventajosamente para el lavado de los gases un sistema de lavado constituido por varios lavadores, preferentemente, del tipo capaz de reciclar los líquidos. Así pues se tiene la posibilidad de hacer trabajar a contra-corriente la serie de lavadores haciendo circular el gas a depurar de uno al otro, a contra-corriente de la solución de lavado.

25. También se tiene la posibilidad de recoger por separado las soluciones producidas por cada lavador; tan es así que, al presentar las soluciones producidas por los diferentes lavadores propiedades diferentes, es algunas veces ventajoso enviar directamente una de las soluciones de lavado hacia la zona de reacción según el método general de puesta en práctica de la  
30. invención, y enviar otra solución de lavado, por mediación de un

paso por la zona de filtración, según el método preferente de puesta en práctica de la invención.

5. Se realiza la zona de reacción por medio de uno o de varios reactores, de un tipo cualquiera conocido, provisto de sistema de enfriamiento por circulación de aire y se realiza la zona de filtración por medio de uno o de varios filtros de un tipo conocido; se elige preferentemente un filtro de vacío con mesa giratoria horizontal provisto de medios de lavado metódico que permiten separar los filtrados.

10. En la figura 1 anexa se ha representado esquemáticamente el método general de realización del procedimiento de la invención. En A se ha representado la zona de reacción, en B la zona de filtración y en C la zona de lavado de los compuestos gaseoso. Para mayor claridad de la figura no se ha representado el sistema de enfriamiento de la zona de reacción.

15. Esquemáticamente se ha representado en 1 la llegada global de las materias primas, en 2 la salida de la papilla de ataque, que se dirige hacia la zona de filtración de una manera conocida por un circuito no representado, en 3 los compuestos gaseosos que son dirigidos hacia la zona de lavado, en 4 la salida hacia la atmósfera de los compuestos gaseosos depurados, en 5 la entrada del líquido de lavado. Esquemáticamente se ha representado en 6 la alimentación de ácido sulfúrico en las materias primas.

20. En 7 se ve la solución de lavado que sale de la zona de lavado y que puede dirigirse directamente por 7<sub>1</sub> a la zona de reacción A, donde penetra en 9, es decir hacia la zona de reacción, por mediación de su paso en 7<sub>2</sub> sobre la zona de filtración B.

25. En la figura 2 se ha representado esquemáticamente

30.

la variante de realización de la invención según la cual no se toma más que una fracción del agua de procedimiento a título de líquido de lavado de los compuestos gaseosos. En 8 se ha representado la fracción de agua restante que es utilizada para el lavado final del sulfato de calcio sobre el filtro.

5.

En la figura 3 se ha representado esquemáticamente la realización de la zona de lavado C por medio de dos lavadores  $C_1$  y  $C_2$ , con los que se recoge por separado las soluciones de lavado respectivamente en  $7_3$  y  $7_4$  y que son alimentados además por los líquidos de lavado  $5_1$  y  $5_2$ .

10.

Según otra forma de la invención, se ha encontrado ventajoso completar la repartición del agua de procedimiento por una modificación suplementaria de la repartición de las materias primas.

15.

Según esta modificación se toma en el caudal de ácido sulfúrico introducido en la zona de reacción, una pequeña parte que se añade al caudal tomado en el agua de procedimiento en una forma general de realización de la invención.

20.

Generalmente se toma una parte de ácido sulfúrico tal que la solución obtenida por la añadidura del agua de procedimiento tenga una concentración inferior al 10%.

Se prefiere a menudo regular la parte tomada de modo que la solución obtenida por la añadidura del agua de procedimiento tenga una concentración comprendida entre 0,005% y 0,5%.

25.

La solución de ácido sulfúrico así obtenida es enviada a la alimentación de los dispositivos de lavado de los gases como anteriormente, y después según una u otra variante, bien directamente hacia la zona de ataque o bien hacia la zona de ataque por mediación de la zona de filtración. En ambos casos el ácido sulfúrico es totalmente utilizado en la zona de ataque.

30.

5. Esta modificación de la invención presenta la ventaja de alimentar los lavadores por un agua ácida. Así pues los riesgos de incrustaciones, debidos generalmente a los iones calcio del agua, son eliminados. El coeficiente de utilización de la instalación de lavado es consecuentemente mejorado. Las limpiezas mecánicas o químicas no son necesarias. Además, se puede poner en práctica un dispositivo de lavado por pulverización de un tipo cualquiera conocido, en particular pulverizadores con orificios de pequeñas dimensiones.

10. En la figura 4 anexa se ha representado un esquema de la modificación anterior de la invención. En 6' se ve la alimentación de la zona de lavado de ácido sulfúrico tomado por medios no representados, sobre la llegada de ácido sulfúrico representada esquemáticamente en 6 en la figura 1. En 5 se ve el agua de procedimiento introducida en el lavado de los compuestos gaseosos. En 4 se ve la salida de los compuestos gaseosos.

15. El procedimiento de ácido fosfórico de la invención en todas sus variantes, tiene el resultado de no aumentar el agua necesaria para el conjunto del procedimiento y de no rechazar ningún efluente líquido. Presenta, además las siguientes ventajas: todos los compuestos fluorados emitidos por la zona de reacción son captados y reunidos en el ácido concentrado de donde se les puede extraer bajo una forma concentrada valorizable, y más pura que en los procedimientos conocidos. En efecto se recupera en los lavadores las materias en polvo y las vesículas arrastradas. El procedimiento de la invención permite también la recuperación de las calorías otra vez perdidas en los efluentes, y fuente u origen de contaminación. Tan es así que el lavado del sulfato de calcio por un agua industrial, a 10°C, por ejemplo, que sería preciso calentar a 56°C solicitaría, para un caudal de de 50 m<sup>3</sup>/h un

20.

25.

30.

gasto de calorías representado por 5T/h de vapor. En el procedimiento de la invención, las soluciones calientes diluidas son utilizadas con ventaja en los diferentes lavados de la zona de filtración, que son así más eficaces que en los procedimientos conocidos.

5.

Ejemplo

Se trata la mezcla de los gases evacuados anteriormente de un reactor de ácido fosfórico por vía húmeda. En primer lugar se trata esta mezcla de gases por una serie de tres lavados en lavadores alimentados de agua tomada en un caudal total de agua de procedimiento de  $135\text{m}^3/\text{h}$ . Se toma para el lavado de los gases un caudal de  $50\text{m}^3/\text{h}$ , y se recoge una solución de lavado a  $56^\circ\text{C}$ , que contiene  $4,5\text{ g/l}$  de fluor,  $2,4\text{ g/l}$  de ácido sulfúrico y que se envía a la filtración.

10.

15.

El gas que sale contiene todavía un poco de fluor y se le trata en un lavador regado por una solución de sosa que es reciclada en continuo, y del que se extrae un caudal de  $2\text{ m}^3/\text{h}$  de una solución a  $55^\circ\text{C}$  que contiene  $1,65\text{g/l}$  de fluor y  $2,5\text{ g/l}$  de sodio, que se envía al reactor; el funcionamiento del reactor no sufre ninguna modificación.

20.

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle, en cuanto no alteren su principio fundamental.

25.

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento continuo de fabricacion de acido fosforico por via humeda, en el que se hace reaccionar mineral de fosfato y acido sulfurico en una zona de reaccion en presencia de acido fosforico diluido, se separa el acido fosforico fuerte del sulfato de calcio en una zona de filtracion provista de medios de lavado metódico del sulfato de calcio por agua o agua de procedimiento, caracterizado porque se enfria en continuo la zona de reaccion por evaporacion mediante una circulacion de aire en la superficie de la zona de reaccion y se lava los gases evaporados por medio de una parte del agua de procedimiento, se recoge la solucion obtenida por el lavado de los gases y se la envia a la zona de reaccion de modo que los compuestos gaseosos solubles en el agua retornen al medio reaccional de donde son recogidos con acido fuerte que constituye la produccion.

2.- Procedimiento segun la reivindicacion 1, caracterizado porque se elige para el lavado de los gases una parte a lo sumo igual al 25% aproximadamente, del agua de procedimiento.

3.- Procedimiento segun la reivindicacion 1, caracterizado porque se recoge la solucion de lavado de los gases y se la envia a la zona de reaccion, por mediacion de un paso por la zona de filtracion a titulo de una parte al menos del agua de procedimiento.

4.- Procedimiento segun la reivindicacion 3, caracterizado porque se elige para el lavado de los gases una parte del agua necesaria para el conjunto del procedimiento a lo sumo igual a la que deberia ser utilizada en el lavado metódico del sulfato de calcio.

5.- Procedimiento segun la reivindicacion 3, caracterizado porque se elige el caudal del liquido de lavado de

los gases a lo sumo igual al 80% del caudal de agua que habría sido utilizado en el lavado del sulfato de calcio, se recoge la solución de lavado, se la envía a la zona de filtración para el lavado del sulfato de calcio, y se utiliza el caudal restante de agua para un lavado suplementario del sulfato de calcio.

5.

6.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque se recoge la solución de lavado de los gases, se la envía a la zona de filtración, sobre una parte de la zona de filtración desprovista del sulfato de calcio, de modo a lavar en primer lugar la superficie filtrante, y después se la recicla sobre el sulfato de calcio.

10.

7.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se realiza el lavado de los gases por medio de un lavador a contr-corriente por pulverización de líquido.

15.

8.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se realiza el lavado de los gases por medio de una serie de lavadores en los que se recoge por separado las soluciones de lavado.

20.

9.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se toma en el caudal de ácido sulfúrico introducido en la zona de reacción una pequeña parte que se añade al caudal tomado en el agua de procedimiento antes de enviarlo al lavado de los gases evaporados por la zona de reacción.

25.

10.- Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque se elige la parte tomada de ácido sulfúrico de modo que la solución acuosa obtenida por la añadidura de agua de procedimiento tenga una concentración inferior al 10%.

30.

11.- Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado porque se elige la parte tomada de ácido sulfúrico de modo que la solución acuosa obtenida por añadidura del agua

de procedimiento tenga una concentración comprendida entre 0,05 y 0,5%.

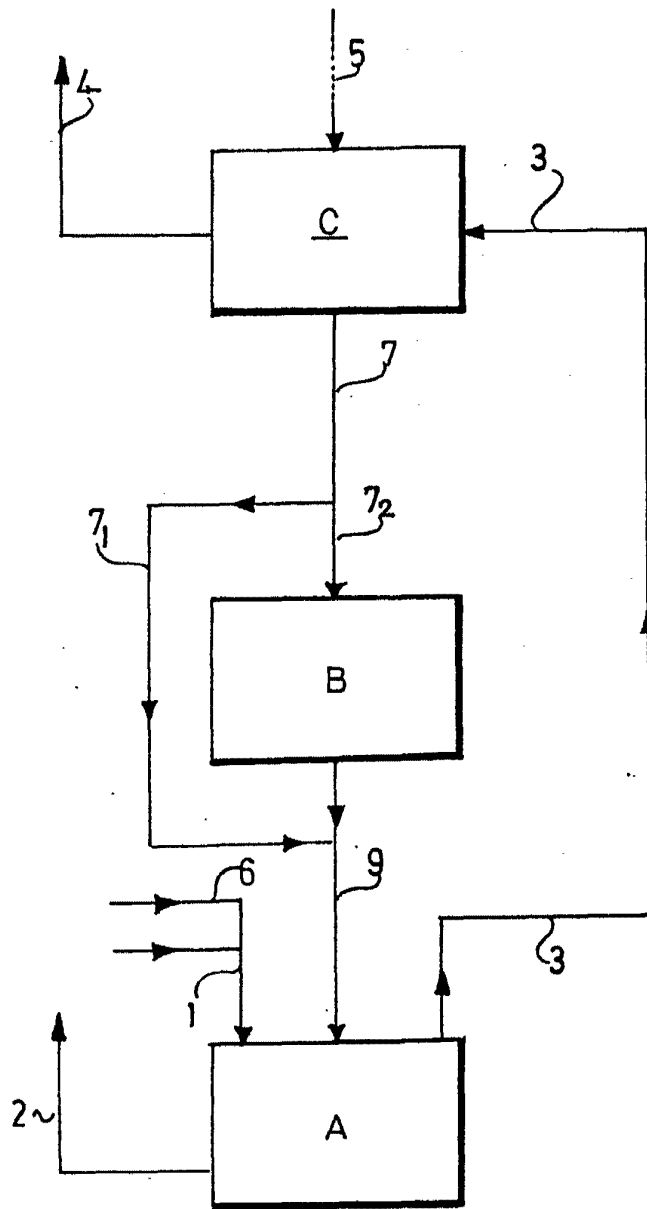
5. 12.-Procedimiento continuo de fabricación de ácido fosfórico por vía húmeda, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria e ilustrado en los adjuntos dibujos.

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

Madrid,  
9 NOV. 1976  
RHONE-POULENC INDUSTRIES.

*[Handwritten signature]*  
Mr. J. L. G. de la Parra

FIG.1



ESCALA VARIABLE.

Madrid 14 de Mayo 1977

GOMEZ ARRED Y CIA.  
s.p. Firmador: L. Guate Foruá

FIG 2

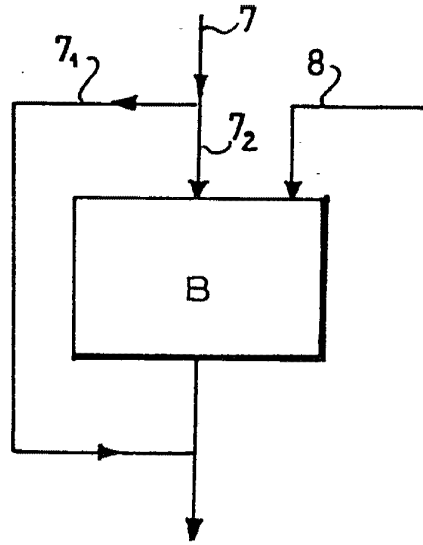


FIG. 3

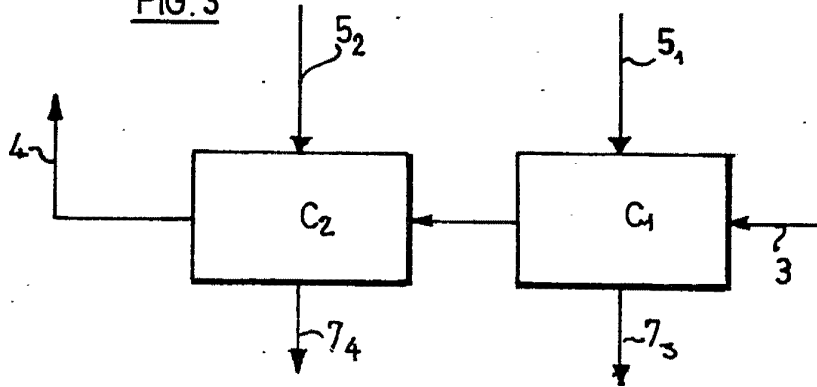
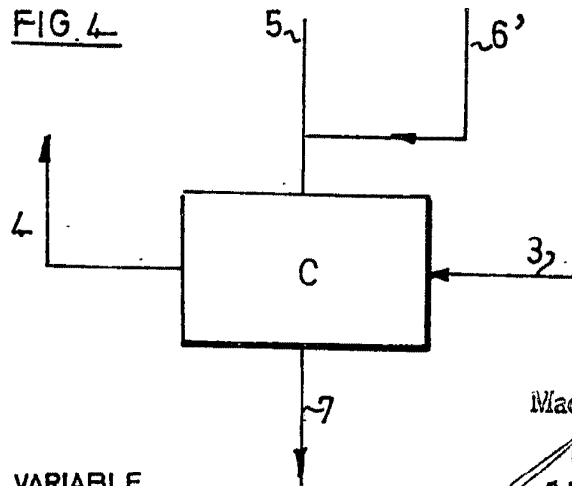


FIG. 4



ESCALA VARIABLE.

Madrid 14 MAR. 1977

P. Firmador L. Gordo Ferrández