

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

19	ES	11	NUMERO	10	AT
		21	<b>480523</b>		
		22	FECHA DE PRESENTACION		

PATENTE DE INVENCION

20	PRIORIDADES:	22	FECHA	23	PAIS
	21	NUMERO			
		<b>930.147</b>	<b>2.8.1978</b>		<b>Estados Unidos</b>

47	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL	62	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			<b>C01B 25/18, 25/32</b>		

24	TITULO DE LA INVENCION
	<b>"PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE FOSFATO MONOCALGICO Y ACIDO FOSFORICO"</b>

71	SOLICITANTE (ES)
	<b>PENNZOIL COMPANY</b>

	DOMICILIO DEL SOLICITANTE
	<b>Pennzoil Place, Houston, Texas 77001 - United States of America</b>

72	INVENTOR (ES)
	<b>Erhart Karl Drechsel</b>

73	TITULAR (ES)

74	REPRESENTANTE
	<b>D. Juan Botella Fradillo</b>

RESUMEN DEL DESCUBRIMIENTO

Pueden producirse fosfato monocálcico, ácido fosfórico y/o fosfato potásico conteniendo fertilizantes en un proceso que implica la acidulación de fosfato mineral con ácido fosfórico en presencia de iones de potasio y anhídrido silícico agregados, con lo que los fluoruros contenidos en el fosfato mineral se convierten en  $K_2SiF_6$ , en donde, durante la acidulación, se forma fosfato monocálcico disuelto en ácido fosfórico. En una característica o faceta importante, el  $K_2SiF_6$  es separado e hidrolizado para regenerar el  $K_2SiF_6$  como solución reciclada de  $KH_2PO_4/H_3PO_4$  para ulterior reacción con el fluoruro procedente de una nueva carga de fosfato mineral. Una parte de la solución de MCP/ $H_3PO_4$  y/o fosfato monocálcico cristalizado puede entonces hacerse reaccionar con sulfato potásico; bisulfato potásico o sus mezclas, para formar soluciones  $KH_2PO_4/H_3PO_4$  o  $KH_2PO_4$  y yeso. En una realización íntimamente afín, la solución restante de MCP/ $H_3PO_4$  se hace reaccionar con ácido sulfúrico para producir el producto de ácido fosfórico y/o el ácido fosfórico de reciclado requerido en la etapa de acidulación del fosfato mineral.

La presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de fosfato monocálcico y ácido fosfórico mediante la acidulación de fosfato mineral con ácido fosfórico en presencia de iones de potasio y anhídrido silícico donde los fluoruros se convierten en fluosilicato potásico y el calcio se convierte en fosfato monocálcico del cual puede formarse fosfato de dihidrógeno potásico.

Las plantas de ácido fosfórico funcionan corrientemente utilizando un procedimiento básico y bien conocido para

la acidulación de fosfato mineral que comprende la reacción del fosfato mineral con ácido sulfúrico para formar ácido fosfórico con la subsecuente reacción del ácido fosfórico, con por ejemplo, amoníaco para producir fosfato monoamónico (MAP) y fosfato diamónico (DAP). El ácido fosfórico formado en este proceso se denomina ácido fosfórico de proceso húmedo. En esta reacción, un subproducto es yeso que tiene la fórmula química  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Esencialmente, todo fosfato mineral contiene algún fluoruro, normalmente del orden del 3,0 al 4,0 por ciento, y, generalmente, la reacción de acidulación genera fluoruros gaseosos. A causa del contenido de fluoruro, un problema importante surgido en la operación de estas plantas de ácido fosfórico de proceso húmedo ha sido los costosos procedimientos para manipular las grandes cantidades de compuestos de fluor que son liberados en forma de efluentes gaseosos y acuosos de dichas plantas. -- Tan sólo hace pocos años, se han realizado estudios sobre los efectos de los fluoruros contenidos en el producto final y se tienen pruebas claras de que ejercen un efecto nocivo sobre la capacidad de producción a gran alcance del suelo cuando están presentes en los fertilizantes.

Por consiguiente, es un objetivo de la presente invención producir un ácido fosfórico relativamente puro y un fosfato monocálcico relativamente puro que carezcan esencialmente de fluoruros, hierro, aluminio, magnesio y otras impurezas, de forma que se puedan eliminar o reducir grandemente las pérdidas de  $\text{K}_2\text{O}$  y concentrar compuestos de fluoruros insolubles en forma recuperable, de modo que puedan procesarse para la recuperación y reutilización de fluor y  $\text{K}_2\text{O}$ , y minimizar la contaminación del ambiente y los produc

tos finales por la presencia de compuestos de flúor.

La presente invención proporciona un procedimiento - para la acidulación de fosfato mineral y la producción de ácido fosfórico y fosfato monocálcico que puedan convertirse posteriormente en fosfato de hidrógeno potásico, valioso fertilizante, así como para la recuperación y aislamiento de los compuestos de fluoruro inicialmente como  $K_2SiF_6$  y finalmente como fluoruro cálcico. Este proceso comprende en su más amplia realización, la acidulación de fosfato mineral en presencia de anhídrido silícico agregado y ácido fosfórico de reciclado que contiene iones de potasio, realizándose la reacción para producir fosfato monocálcico en una solución de ácido fosfórico al mismo tiempo que convertir los fluoruros en fluosilicato potásico insoluble. Luego, los fangos resultantes se espesan para producir una solución clarificada de fosfato monocálcico en ácido fosfórico y una suspensión concentrada que comprende fosfato monocálcico en ácido fosfórico que contenga los fangos y los insolubles de fluosilicato procedentes de la reacción. La suspensión concentrada de los fluosilicatos que todavía contiene fosfato monocálcico y ácido fosfórico es hidrolizada para regenerar  $K_2O$  para el reciclado en el proceso de eliminación de fluoruro en la acidulación del fosfato mineral. La solución clarificada de fosfato monocálcico, /ácido fosfórico puede entonces someterse a reacción con  $K_2SO_4$ ,  $KHSO_4$ , o sus mezclas, para producir fosfato de hidrógeno potásico y ácido fosfórico. Una gran parte de la solución de fosfato monocálcico/ácido fosfórico se hace reacción con ácido sulfúrico para precipitar el hidrato de sulfato de calcio que es eliminado del sistema, y ácido fosfórico, parte del

cual puede eliminarse como producto, reciclándose el resto en el reactor de acidulación, según se determina por consideraciones de equilibrio del material.

BREVE DESCRIPCION DE LOS DIBUJOS

5 A continuación, se hace referencia a los dibujos que acompañan a esta solicitud que son diagramas de proceso esquematizados en los que:

La Figura 1 muestra la realización principal del proceso de la presente invención; y

10 La Figura 2 muestra realizaciones alternativas para el proceso ulterior del producto de fosfato monocálcico/ácido fosfórico.

DESCRIPCION DE LAS REALIZACIONES PREFERIDAS

15 Tal y como se ha indicado anteriormente, la presente invención se refiere a un procedimiento de etapas múltiples para la preparación de productos esencialmente libres de fluoruros, preferentemente fosfatos metálicos alcalinos y ácido fosfórico, mediante la acidulación de fosfato mineral, cuyo procedimiento se lleva a efecto con la ausencia sustan-  
20 cial de polución de flúor y en el que los fluoruros pueden recuperarse de forma utilizable, y en el que el ácido fosfórico puede ser regenerado para reutilización en el sistema y/o ser separado como producto.

25 Como es sabido, la mayor parte de los minerales de fosfato comercialmente importantes extraídos en las minas de este país, y particularmente los extraídos de las minas de Florida, contienen de un 3 a un 4 por ciento de flúor después del beneficio. El flúor es un constituyente del fluoapatito, que se expresa corrientemente como  $\text{Ca}_9(\text{PO}_4)_6$   
30  $\text{CaF}_2$  y puede estar también presente como fluosilicato de -

calcio ( $\text{CaSiF}_6$ ). El sílice es un componente del fosfato mineral y generalmente abunda en la mayor parte de los grados de roca que se utilizan corrientemente en la producción de ácido fosfórico por proceso húmero. En los procesos corrientes, los compuestos de flúor en el fosfato mineral reaccionan con el ácido sulfúrico durante el ataque de a la roca, de modo que el flúor aparece en forma de vapor como ácido fluorhídrico ( $\text{HF}$ ), tetrafluoruro silícico ( $\text{SiF}_4$ ) u otro gas, y en la solución de ácido fosfórico como ácido fluosilícico ( $\text{H}_2\text{SiF}_6$ ) y/o sales de fluosilicato y otras formas. Los ácidos procedentes del fosfato mineral, bajo en sílice reactivo, también pueden contener fluoruro de hidrógeno libre. - La presente invención proporciona una solución importante a problemas de polución de fluoruros, proporcionando un procedimiento para reducir al mínimo la evolución del fluoruro al mismo tiempo que recuperar sustancialmente todos los fluoruros en forma utilizable, evitando con ello que los fluoruros contaminen el medio ambiente y los productos contemplados. La presente invención también proporciona productos sustancialmente más puros y útiles, así como nuevos procedimientos para obtener estos productos sin contaminación.

En un aspecto, el proceso de esta invención está relacionado con la preparación de fosfatos metálicos alcalinos y/o ácido fosfórico y en una realización importante de la invención, el fosfato metálico alcalino es un fosfato de dihidrógeno metálico alcalino. Un producto preferido es  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  y/o su mezcla con ácido fosfórico, que contiene alimentos altamente nutritivos, y está altamente valorado como fertilizante. El  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ , productos alternante, se utiliza ampliamente en la industria de los detergentes y otras áreas.

Sin embargo, se prefieren los productos de potasio y su reacción se describe con respecto a los productos y reactivos de potasio. El proceso de la presente invención se lleva a cabo de forma contínua en la realización óptima.

5           En la etapa inicial del proceso de esta invención, el fosfato mineral de cualquier origen, pero generalmente del tipo descrito antes, conteniendo por lo menos algunos fluoruros, es acidulado con una solución de ácido fosfórico conteniendo valores de reciclado de iones de potasio que van desde la temperatura ambiente a aproximadamente 95 C, y, -  
10           preferentemente, aproximadamente de 70  a 90  C, durante un tiempo suficiente para conseguir una acidulación sustancialmente completa, por lo general de una media hora a 4 horas, según la temperatura de reacción y utilizando una cantidad suficiente de la solución de ácido fosfórico para solubilizar totalmente el fosfato de calcio formado. En la mezcla hay un ión de potasio suficiente para producir la precipitación de los fluoruros como un precipitado, primordialmente como  $K_2SiF_6$  junto con  $SiO_2$  e impurezas. En la realización preferida, los valores de los iones de potasio son proporcionados por las sales de  $KH_2PO_4$  contenidas en la solución de ácido fosfórico de reciclado.

          En la realización de esta etapa inicial, se utiliza la solución de ácido fosfórico en una cantidad excesiva suficiente para efectuar una acidulación sustancialmente completa y una solubilización total del calcio en el fosfato mineral. El contenido de  $P_2O_5$  del ácido fosfórico debe ser del orden del 20 al 55 por ciento y, preferentemente, de alrededor del 25 al 40 por ciento en peso. En general, debe  
25           utilizarse un exceso de ácido fosfórico y, preferentemente,  
30

alrededor de 35 a 90 moles de ácido fosfórico por cada 6 -  
moles de fosfato en el fosfato mineral, o una relación mo-  
lar de  $P_2O_5$  en el ácido a  $P_2O_5$  en el fosfato mineral, de a  
proximadamente 6:1 a 15:1, respectivamente. Asimismo, debe  
5 haber presente, para cada tres moles de fosfato mineral de  
la fórmula  $Ca_9(PO_4)_6 \cdot CaF_2$ , alrededor de 1.0 de 10 moles de  
 $K_2O$ , preferentemente más de alrededor un mol, para propor-  
cionar un ligero exceso de  $K_2O$ . El  $K_2O$  o ión de potasio se  
añade preferentemente como  $KH_2PO_4$ .

10 Según se ha señalado, el ácido fosfórico está presen-  
te en cantidades suficientes para solubilizar el fosfato -  
contenido en el fosfato mineral. Además, los valores de -  
 $K_2O$ , tales como la sal  $KH_2PO_4$ , están contenidos en el áci-  
do fosfórico en cantidad suficiente para hacer precipitar  
15 los fluoruros presentes como sólidos cristalinos densos que  
pueden recuperarse fácilmente. De este modo, durante la e-  
tapa de acidulación, mientras se solubilizan los fosfatos  
de calcio, se precipita una mezcla de sólidos de la cual -  
puedán recuperarse los fluoruros. Esta precipitación contie-  
20 ne los fluoruros esencialmente como  $K_2SiF_6$ .

Debe apreciarse que el ácido fosfórico, como ácido de  
tratamiento, tiene que distinguirse de los ácidos minerales  
más fuertes, como son, por ejemplo, el ácido sulfúrico, el  
ácido nítrico, el ácido hidroclicórico y similares. Tal y co-  
25 mo se muestra en muchos libros de referencia corrientes, -  
el ácido fosfórico tiene una constante de ionización más -  
débil que los ácidos minerales más fuertes. El empleo del  
término ácido fosfórico significa que se trata de un ácido  
que se ioniza a menos del 90% a una fuerza de concentración  
30 de 0,1 normal, y que tiene una constante de ionización no

superior a  $7,5 \times 10^{-3}$ .

En la realización de la etapa inicial de la reacción, el fosfato mineral y el ácido fosfórico se hacen reaccionar en presencia de sílice reactivo. Hay también presente una  
5 solución de reciclado que comprende una solución de fosfato de dihidrógeno potásico y ácido fosfórico. En general, hay suficientes iones de potasio y sílice reactivo presentes en este reactor inicial para convertir los fluoruros contenidos en el fosfato mineral en fluosilicato potásico.

10 El sílice añadido durante la reacción de esta invención puede ser un dióxido silícico amorfo en cualquier forma apropiada en tanto que no sea nocivo a la reacción en consideración. El sílice se obtiene preferentemente de materiales combinables con el fosfato mineral, como, por ejemplo, escoria, o productos comercialmente asequibles como  
15 los que se venden bajo el nombre comercial de "Dicalite", vendido por Graeco Corporation.

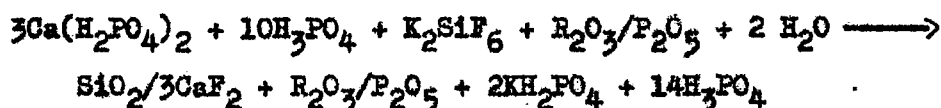
El producto resultante de la reacción inicial comprende de una concentración relativamente baja de sólidos en suspensión (por ejemplo, en la gama de 3 a 15 de porcentaje en peso), en la solución de fosfato monocálcico y ácido fosfórico. Preferentemente, esta mezcla se pasa a un tanque de sedimentación para la separación de los sólidos y de la solución para producir una solución clarificada de fosfato  
20 monocálcico. Este fosfato monocálcico clarificado puede tratarse entonces tal y como se describe aquí, para producir ácido fosfórico y/o fosfato de dehidrógeno potásico.

Una característica importante de la invención es la utilización del ión de calcio procedente del fosfato mineral para eliminar fluoruros tales como  $3\text{CaF}_2$  y/o  $3\text{CaF}_2/\text{SiO}_2$   
30

y con ello eliminar la necesidad de utilizar una fuente exterior de calcio como es la piedra caliza. Aún cuando el ión de potasio es un componente crítico del sistema, no se consume, sino que, simplemente, se recicla para realizar la función requerida de eliminación de fluoruro. Como consecuencia de ello, el coste del  $K_2O$  en la eliminación de fluoruro ya no es un factor importante ya que solamente se necesitará un  $K_2O$  de relleno según dicten las pérdidas.

También figura dentro del alcance de la invención utilizar una fuente exterior de ácido fosfórico y/o una fuente exterior de  $K_2SiF_6$  en la reacción de acidulación inicial. Sin embargo, en la realización preferida, se prefiere especialmente el reciclado de estos materiales a fines económicos.

La corriente de fondo, cuando se utiliza un tanque de sedimentación, es un fango de solución de fosfato monocalcico/ácido fosfórico que contiene los fluoruros, generalmente como fluosilicato potásico, y algunos limos. Una característica de esta invención es que esta mezcla es hidrolizada, preferentemente mediante caldeo a 100-115°C o hasta la temperatura de reflujo, para formar fosfato de hidrógeno potásico en ácido fosfórico y convertir los fluoruros en fluoruro de calcio y dióxido silícico. Como se indica, esta reacción de hidrólisis procede tal y como se indica en la ecuación siguiente:



donde R es un metal como Fe o Al.

Como puede verse de esta ecuación, los fluoruros, en forma de  $K_2SiF_6$ , son convertidos en  $SiO_2/3CaF_2$  como un só-

lido en la mezcla con  $Al_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$ , etc. Esta mezcla sólida es separada de la solución de  $2KH_2PO_4 + 14H_3PO_4$  y pueden recuperarse valiosos fluoruros de los sólidos según se describe aquí.

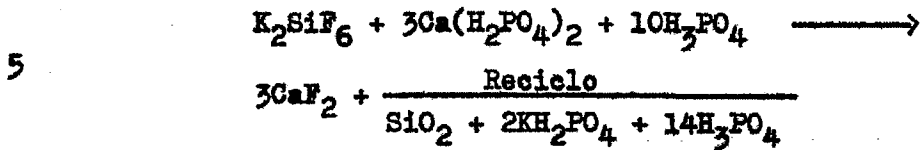
5           La solución resultante es apropiada para ser reciclada al sistema con el fin de proporcionar por lo menos una parte del ión de potasio necesario para producir fluosilicato potásico adicional y, también, proporcionar una fuente de ácido fosfórico. Como resultado, parte del  $SiO_2$  y  $K_2O$  no se consume en la reacción, sino que, más bien, se recicla en el proceso continuo. Ha de entenderse, desde luego, que pueden añadirse cantidades adicionales de ión potasio y  $SiO_2$  de fuentes exteriores al reactor de acidulación, en la medida precisada por el sistema. También puede  
10           utilizarse una fuente exterior de ácido fosfórico.

15           En una realización, una parte de la solución clarificada de fosfato monocálcico y ácido fosfórico se hace reaccionar con sulfato potásico, bisulfato potásico o mezclase de ellos para producir  $KH_2PO_4/H_3PO_4$  en soluciones de las que puede recuperarse  $KH_2PO_4$  como material de grado fertilizante. También puede producirse ácido fosfórico en esta  
20           realización y puede recuperarse o reciclarse como ácido fosfórico de relleno.

25           La restante solución de fosfato monocálcico/ácido fosfórico se hace reaccionar con ácido sulfúrico para producir sulfato de calcio que puede recuperarse y el ácido fosfórico regenerado como resultado de esta reacción puede recuperarse como producto y/o reciclarse en el reactor principal para efectuar la acidulación de la carga de fosfato mineral.

30           Las etapas esenciales antes descritas para la reacción,

proporcionan cierto número de ventajas en el proceso. De este modo, el proceso sirve para regenerar iones hidrógeno valiosos, según se muestra por la ecuación siguiente:



De este modo, la concentración de ácido fosfórico aumenta de 10 a 14 moles o sea un aumento del 40%. Más importante aún es que estos 14 moles de  $H_3PO_4$  libre pueden ahora acomodar fosfato mineral sin reaccionar adicional. En efecto, puede acidularse aproximadamente  $3CaO/30CaO$ , o sea el 10 por ciento de la carga original de fosfato mineral de esta manera; por ejemplo  $Ca_3(PO_4)_2 + 14H_3PO_4 = 3Ca(H_2PO_4)_2 + 10H_3PO_4$ .

15 El proceso de la invención también elimina fosfato mineral sin reaccionar de la reacción de acidulación y somete a este fosfato mineral a condiciones de acidulación mucho más vigorosas para proporcionar: a) una concentración de ácido fosfático aumentada, según se ha indicado antes, y

20 b) aumentos de temperaturas de 902 a 902 C. El proceso cumple estas funciones utilizando un circuito de desfluoración/hidrólisis relativamente modesto que es solamente el 10 por ciento del sistema o circuito principal. Además, permite recuperarse el componente de espato fluor considerablemente más denso y también separará  $K_2SiF_6$  sin hidrolizar con el  $CaF_2$ . En este caso, puede utilizarse un tratamiento posterior con  $NH_4OH$  para producir un espato fluor de grado químico. El proceso elimina también el componente  $R_2O_3$  después de la eliminación de los componentes densos de  $CaF_2/K_2SiF_6$ , preferentemente mediante la adición de yeso limpio

30

para ayudar en la etapa de separación (centrífuga) y simular el grado 0-20-0 NSP. Las temperaturas de 110° - 115° C que entran en la hidrólisis ayudarán a flocular el componente  $R_2O_3$  y simplificar la separación.

5           A continuación, se hace referencia a la figura 1 que acompaña a la solicitud, en la cual se muestra un diagrama esquemático de la realización principal del proceso de la presente invención. En el dibujo, se hacen reaccionar fosfato mineral, de la línea 1, y ácido fosfórico, de la línea  
10           2, en el reactor de acidulación 3. La reacción se lleva a efecto a una temperatura del orden de aproximadamente 40°-95° C y los materiales reaccionan utilizando un exceso del ácido fosfórico. El ácido fosfórico contiene potasio, generalmente añadido como  $KH_2PO_4$ , en cantidades suficientes para reaccionar con el fluoruro contenido en el fosfato mine  
15           ral y producir fluosilicato potásico. Además, se añade sílice reactivo por la línea 4 para proporcionar la suficiente reacción con potasio para formar el fluosilicato potásico. En este reactor 3, se forma fosfato monocálcico como so  
20           lución en el ácido fosfórico con un precipitado insoluble que comprende fangos y una parte del fluosilicato potásico. Hay presente la cantidad suficiente de ácido fosfórico para disolver el fosfato monocálcico.

25           La mezcla de reacción pasa luego por la línea 5, directamente al reactor de desfluoración o tanque de sedimentación 6 para la eliminación de los fluoruros.

30           En el tanque de desfluoración 6, se elimina un producto o gruesos que son un fango de fluosilicato potásico, los de  $SiO_2$  y otros sólidos en una solución de fosfato monocálcico en ácido fosfórico. De acuerdo con una realiza--

ción principal de la invención, el fluosilicato potásico - del fango es retirado por la línea 7 al hidrolizador 8. La reacción de hidrólisis realizada dentro del hidrolizador 8 es llevada a efecto mediante caldeo a una temperatura del orden de 100-115<sup>o</sup> C o a la temperatura de reflujo del sistema, preferentemente mediante la introducción de vapor en 9, para convertir el fluosilicato potásico en dióxido de silicio, fluoruro de calcio y fosfato de hidrógeno potásico y/o ácido fosfórico, utilizando fosfato monocálcico.

5

10 La mezcla resultante se hace pasar por la línea 10 al separador 11 donde se recuperan fluoro de calcio y algo de dióxido de silicio en la línea 12. En una realización preferida, la mezcla procedente del separador 11 se hace pasar al separador 15 por la línea 13 después de la adición de una

15 cantidad apropiada de yeso por la línea 13. Después, se recupera del separador 15 un fertilizante 0-20-0 por la línea 16 que contiene la mayor parte de los componentes de  $R_2O_3$  o lodos. El yeso se añade primordialmente como substrato con el fin de proporcionar un producto 0-20-0 (N-P-K) sólido filtrable, y para facilitar la separación de lodos de la solución dentro del separador 15. Luego, por la línea -

20 17, se recicla una solución de  $KH_2PO_4/H_3PO_4$ , que puede contener algo de  $SiO_2$ . Aún cuando aquí se elimina el grueso del  $R_2O_3$ , es también de esperar que se eliminen partes con

25 otros productos.

Mientras tanto, los gruesos o solución procedentes - del tanque de desfluoración o sedimentación 6 son recuperados en la línea 18 como solución de fosfato monocálcico en ácido fosfórico. Este producto puede procesarse por cualquiera de las diversas realizaciones alternativas, para re

30

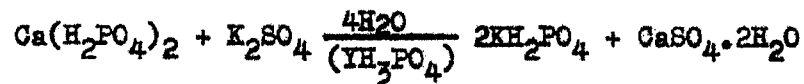
cuperar productos valiosos, incluidos el fosfato monocálcico, ácido fosfórico incluyendo  $H_3PO_4$  de reciclado, y yeso, todos los cuales están sustancialmente libres de contaminación de fluoruros.

5            Como consecuencia de este proceso, es recuperado, -  
procedente del tanque de desfluoración 6, por la línea 18,  
el producto de la reacción de esta invención. Este produc-  
to de reacción comprende una solución de fosfato monocálcico,  
en ácido fosfórico, que es un valioso producto de reac-  
10            ción de alta calidad, sustancialmente libre de contaminación  
de fluoruros. Esta solución del producto puede ser tratada  
por varias técnicas de proceso alternativas para recuperar  
fosfato monocálcico y/o ácido fosfórico, cuyos productos -  
también pueden convertirse en otros productos valiosos, in-  
15            cluídos  $KH_2PO_4$  y ácido fosfórico de reciclado. En la Figu-  
ra 2 se muestran otras técnicas de proceso preferidas.

          En la realización de la figura 2, el producto de la  
solución de fosfato monocálcico/ácido fosfórico procedente  
de la línea 18 se hace pasar a un almacenamiento intermedio  
20            19 donde la corriente puede dividirse en dos partes para -  
su ulterior proceso. La división de la corriente de  $MCP/H_3$   
 $PO_4$  en este punto puede hacerse en la proporción que se de-  
see, por ejemplo, puede retirarse aproximadamente del 40 -  
al 60% en peso y procesarse para recuperar  $KH_2PO_4/H_3PO_4$ . -  
25            En este aspecto, una parte de la corriente es retirada por  
la línea 20 y se hace pasar al reactor 21. En el reactor -  
21, la corriente se hace reaccionar con un reactivo de sul-  
fato potásico, como puede ser sulfato potásico, sulfato de  
hidrógeno potásico o una mezcla de ellos, agregados por la  
30            línea 22. El reactivo de sulfato potásico puede ser añadi-

como sólido o como solución acuosa y se agrega en cantidades estequiométricas suficientes para reaccionar con todo el fosfato monocálcico presente. En la medida necesaria, - a fines de formar la solución, puede añadirse agua por la línea o tubería 23. Esta reacción se lleva a efecto a una temperatura de alrededor de los 50<sup>o</sup> a los 100<sup>o</sup> C, con agitación.

En el reactor 21, reaccionan el fosfato monocálcico y el sulfato potásico para producir fosfato de dihidrógeno potásico como producto junto con yeso y ácido fosfórico, - según se representa en la ecuación siguiente cuando el reactivo es sulfato potásico:



donde Y es la cantidad de ácido fosfórico en el sistema.

El fango de la reacción resultante es luego trasladado por la línea 24 al separador o filtro 25 y es eliminada una solución de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  en ácido fosfórico por la línea 26 y el yeso lo es por la línea 27. La torta sólida de filtrado es lavada con agua procedente de la tubería 28 y el agua de lavado puede reciclarse por la 29 al reactor 21.

El producto recuperado en la línea 26 contiene fosfato de dihidrógeno potásico y tiene un valor fertilizante - de 0-24.6. El  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  puede ser recuperado de esta solución mediante evaporación y precipitación con un solvente hidromiscible, como es el metanol, o por extracción con un solvente hidroinmiscible, como es el butanol.

Mientras tanto, la otra parte de la solución clarificada de fosfato monocálcico/ácido fosfórico procedente del almacenamiento intermedio 19 se hace pasar por la tubería

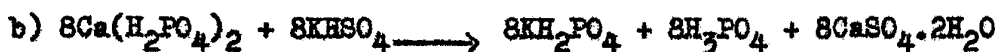
13 al cristalizador 31 y se hace reaccionar con, por lo me  
nos, una cantidad estequiométrica de ácido sulfúrico proce  
dente de la línea o tubería 32. El ácido sulfúrico reaccio  
na con la solución MCP/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> para producir ácido fosfórico  
5 y el hidrato de sulfato de calcio y este fango pasa por la  
tubería 33 al tanque de sedimentación 34 en el que se rea  
liza la concentración del fango y el fango de los gruesos  
pasa luego por la tubería 35 al filtro 36. El hidrato de -  
sulfato cálcico sólido en forma sustancialmente pura es re  
cuperado por la tubería 37.  
10

Después de la eliminación del hidrato de sulfato cálcico,  
el filtrado/solución de ácido fosfórico es trasladado por la  
tubería 39 al evaporador 40 donde se elimina el agua del sistema  
en 41, en la medida necesaria. El ácido -  
15 fosfórico restante puede entonces recuperarse como produc  
to por la tubería 42 o puede combinarse con los gruesos de  
la línea 38 procedentes del tanque de sedimentación 34 a  
través de la línea de puntos 43, para cumplir las necesida  
des de ácido fosfórico de reciclo de la línea 2 en la aci  
dulación de fosfato mineral llevada a cabo en el reactor 3.  
20

En una ulterior realización de la presente invención  
(no mostrada), la solución de fosfato monocálcico/ácido fos  
fórico puede procesarse para recuperar fosfato monocálcico  
sólido del ácido fosfórico y luego cada producto puede ser  
resuperado o procesado posteriormente. En un aspecto, la s  
25 solución clarificada de fosfato monocálcico/ácido fosfáti  
co procedente del desflucrador 6 pasa a un cristalizador.  
Hasta este punto, la solución de fosfato monocálcico/ácido  
fosfórico ha sido mantenida a una temperatura del orden de  
30 los 80<sup>o</sup>-95<sup>o</sup> C, para mantener la solución. Sin embargo, en

el cristalizador, la solución es enfriada por evaporación a aproximadamente 25<sup>o</sup>-55<sup>o</sup>C, preferentemente alrededor de los 40<sup>o</sup>C, para producir la cristalización del fosfato monocálcico sólido procedente de la solución de ácido fosfórico. Por lo tanto, se prefiere que la mezcla sea enfriada por una diferencia de temperatura de aproximadamente 35<sup>o</sup>-55<sup>o</sup>C. El fango resultante pasa luego del cristalizador a un separador donde se efectúa la separación entre el fosfato monocálcico sólido y las aguas madre MCP/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Luego, el fosfato monocálcico sólido procedente del separador pasa, por ejemplo, al reactor 21, endonde se lleva a efecto la reacción con un reactivo de sulfato potásico, como puede ser sulfato potásico, sulfato de hidrógeno potásico o una mezcla de ellos, tal y como se ha descrito antes para la solución de MCP/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. En este reactor 21, el fosfato monocálcico y el reactivo KHSO<sub>4</sub> y/o K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> producen fosfato de hidrógeno potásico y/o ácido fosfórico como producto junto con yeso. La mezcla resultante se filtra luego y el yeso se elimina por la tubería 27. El producto recuperado en la tubería 26 es una solución acuosa de fosfato de hidrógeno potásico y/o ácido fosfórico. Esta solución puede procesarse luego en productos deseados.

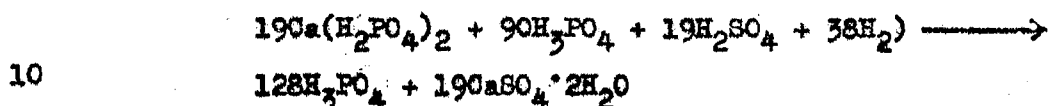
En esta reacción, el fosfato monocálcico reacciona con el sulfato potásico o el sulfato de hidrógeno potásico, según se muestra en las ecuaciones siguientes:



En reacción (a) con K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, el producto KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> es un fertilizante líquido de 0-15-10 que puede concentrarse más, y en reacción (b) con KHSO<sub>4</sub>, el producto KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> es un fer

tilizante líquido de O-24-8.

Mientras tanto, el ácido fosfórico/MOP procedente del separador se hace pasar al cristalizador de hidrato sulfático de calcio y reacciona con ácido sulfúrico para producir producto de ácido fosfórico y/o aguas madres de reciclaje e hidrato sulfático de calcio, según se ha descrito anteriormente para el proceso de la figura 2. Esta reacción para reciclado se representa por la ecuación siguiente:



La parte "128 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>" representa el ácido fosfórico - disponible para el reciclaje.

Por lo tanto, deberá entenderse que este procedimiento también lleva a obtener valiosos productos fertilizantes y ácido fosfórico de reciclaje.

El ejemplo siguiente se da para ilustrar la invención pero no debe considerarse en el sentido de que se limita a ella. En este ejemplo y en toda la memoria descriptiva, las partes son en peso, salvo indicación en contrario.

20 EEJMPLO I

En este ejemplo, se hace reaccionar 1,278 gramos (= 9 moles) de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> en fosfato mineral con 10,224 gramos (= 72 moles) de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> como 35% de ácido fosfórico de reciclaje para una relación de peso P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (ácido)/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (mineral) de 8/1. - Esta mezcla de reacción proporciona el exceso suficiente - de ácido fosfórico para disolver esencialmente todo el calcio contenido en el fosfato mineral como fosfato monocálcico en el que la relación de peso de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/CaO debe aproximarse a 6,75/1. La reacción de acidulación se lleva a efecto a 80°-90°C y contiene un mínimo de 1. mole de K<sub>2</sub>O y suficien

25  
30

te sílice reactivo externo ( $\text{SiO}_2$ ) para eliminar sustancialmente todo el fluoruro como fluosilicato potásico insoluble. La arena, algunos lodos de  $\text{R}_2\text{O}_3$  y fosfato mineral sin reaccionar también, permanecen insolubles. Pequeñas cantidades (hasta- 3-4 ppm) de un agente floculante, como es Nalcalite 670, son de gran utilidad en la sedimentación de los sólidos procedentes de este sistema.

Esta fino fango de reacción, todavía a  $90^\circ\text{C}$ , es separado luego a través de un decantador/sedimentador (puede utilizarse un embudo separador en el laboratorio), donde aproximadamente el 10% de la solución de  $\text{MCP}/\text{H}_3\text{PO}_4$  permanece con los gruesos insolubles. El fango ahora espesado, se dirigido al sector de hidrólisis en donde la temperatura se eleva a  $110^\circ\text{C}$ - $115^\circ\text{C}$ , por ejemplo, mediante el empleo de vapor a baja presión. En estas condiciones, la reacción de hidrólisis se completa esencialmente en 1 a 2 horas. El fango contiene entonces espato flúor cristalino denso ( $\text{CaF}_2$ ), que puede separarse fácilmente de los componentes no reactivos pero en cierto modo floculados  $\text{R}_2\text{O}_3/\text{P}_2\text{O}_5$  por ejemplo con un hidraclón o por medios apropiados de separación por gravedad. Luego, se añade la cantidad suficiente de yeso limpio al  $\text{R}_2\text{O}_3/\text{P}_2\text{O}_5$  restante, finamente dispersado, para conseguir un fertilizante de grado 0-20-0 que simula el NSP. Esto requiere alrededor de 3,64 gramos de  $\text{CaSO}_4$  por gramo de lodos de  $\text{P}_2\text{F}_5$  a recuperar. El componente  $\text{R}_2\text{O}_3/\text{P}_2\text{O}_5$  ya ha sido floculado/combinado a un grado considerable durante la etapa de hidrólisis a  $110^\circ\text{C}$ - $115^\circ\text{C}$ . Sin embargo, la utilización de yeso limpio proporciona un substrato adicional de modo que la separación de este material no presenta dificultades indebidas. El producto puede separarse fácil-

mente por medios apropiados, por ejemplo, una centrífuga o un filtro de prerrevestimiento.

Después de la separación de los sólidos, la solución restante de  $2\text{KH}_2\text{PO}_4 + 14 \text{H}_3\text{PO}_4$ , que también contiene una pequeña cantidad de anhídrido silíceo, es reciclada en el reactor de acidulación como ácido fosfórico regenerado que contiene ión potásico.

#### EJEMPLO II

Los gruesos clarificados de fosfato monocálcico/ácido fosfórico procedentes del tanque de sedimentación de  $\text{K-K}_2\text{SiF}_6$  pasan de este modo a un cristizador en el que la temperatura se hace descender a  $40^\circ\text{C}$ , para cristalizar el fosfato monocálcico. El fosfato monocálcico y la solución restante de  $\text{MCP/H}_3\text{PO}_4$  se separan luego mediante un filtro, centrífuga u otro separador. El fosfato monocálcico sólido es extraído y hecho reaccionar con una cantidad estequiométrica de sulfato de hidrógeno potásico en un medio acuoso a una temperatura de  $90^\circ\text{C}$ . En esta reacción, el fosfato monocálcico es convertido en  $\text{KH}_2\text{PO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4$  y yeso. El yeso es eliminado y el licor de  $\text{KH}_2\text{PO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4$  es separado y recuperado como solución fertilizante del grado 0-24-8.

La solución de ácido fosfórico que todavía contiene fosfato monocálcico procedente del separador, se hace reaccionar con ácido sulfúrico en cantidades estequiométricas a  $85^\circ\text{C}$ , para producir hidrato de sulfato de calcio que se cristaliza de la solución. Este sólido se filtra luego y se retira del sistema. El ácido fosfórico resultante se recicla luego en el reactor de acidulación.

#### EJEMPLO III

En una reacción alternativa, el fosfato monocálcico só

lido se hace reaccionar con sulfato potásico para producir primariamente  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  con un poco o nada de coproducto  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Inversamente, si se hace reaccionar una parte del licor - MCP/ $\text{H}_3\text{PO}_4$  (sin cristalizar) con sulfato potásico, la solución de  $\text{KH}_2\text{PO}_4/\text{H}_3\text{PO}_4$  resultante tendrá un valor de pienso de planta de 0-24-6. Una parte de cualquiera de los productos  $\text{K}_2\text{O}$  puede volver a reciclarse en el tanque de acidulación para proporcionar relleno para el  $\text{K}_2\text{O}$  perdido en el sector de hidrólisis.

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para la producción de fosfato mono  
cálcico y ácido fosfórico que comprende: acidular fosfato  
mineral con un exceso de ácido fosfórico en presencia de -  
5 ión potasio y anhídrido silícico añadidos para producir un  
primer fango de fluosilicato potásico insoluble en una so-  
lución de fosfato monocálcico en ácido fosfórico; someter  
esta mezcla a separación para producir una solución clari-  
ficada de fosfato monocálcico en ácido fosfórico y un se-  
10 gundo fango que comprende fosfato monocálcico en ácido fos-  
fórico que contiene fluosilicato potásico insoluble; some-  
ter dicho segundo fango a hidrólisis a una temperatura ele-  
vada para regenerar una solución de  $\text{KH}_2\text{PO}_4/\text{H}_3\text{PO}_4$  y producir  
fluoruro de calcio y anhídrido silícico; recuperar el fluo-  
15 ruro de calcio y anhídrido silícico; recuperar el fluoruro  
de calcio y el anhídrido silícico y reciclar la solución -  
de  $\text{KH}_2\text{PO}_4/\text{H}_3\text{PO}_4$  en la reacción de acidulación.

2.- Procedimiento para la producción de fosfato mono  
cálcico y ácido fosfórico, de acuerdo con la reivindicación  
20 1, en el que la acidulación del fosfato mineral se lleva a  
cabo a una temperatura del orden de aproximadamente 250 -  
950C.

3.- Procedimiento para la producción de fosfato mono  
cálcico y ácido fosfórico, de acuerdo con la reivindicación  
25 2 en el que la mezcla recuperada de la reacción de acidula-  
ción es separada en un decantador/tanque de sedimentación  
para producir finos de decantación que comprende la solu-  
ción clarificada de fosfato monocálcico en ácido fosfórico  
y un fango de gruesos de decantación de  $\text{K}_2\text{SiF}_6$  en una solu-  
30 ción de fosfato monocálcico y ácido fosfórico.

4 4.- Procedimiento para la producción de fosfato mono  
cálcico y ácido fosfórico de acuerdo con la reivindicación  
3, en el que los gruesos de decantación se someten a hidró-  
lisis mediante caldeo a una temperatura del orden de apro-  
ximadamente 95°C a la temperatura de reflujo para conver-  
5 tir el  $K_2SiF_6$  en fluoruro de calcio y anhídrido silícico.

5.- Procedimiento para la producción de fosfato mono  
cálcico y ácido fosfórico de acuerdo con la reivindicación  
1 en el que el fluoruro de calcio se separa inicialmente -  
10 del producto de reacción de hidrólisis, se añade yeso lue-  
go a la mezcla restante, se extrae un fertilizante sólido  
del grado 0-20-0 y la solución restante se recicla a la -  
reacción de acidulación.

6.- Procedimiento para la producción de fosfato mono  
15 cálcico y ácido fosfórico de acuerdo con la reivindicación  
1 en el que hay presentes alrededor de 1,0 a 10 moles de -  
ión potasio en el reactor de acidulación por cada tres mo-  
les de fosfato mineral.

7.- Procedimiento para la producción de fosfato mono  
20 cálcico y ácido fosfórico de acuerdo con la reivindicación  
6 en el que el ión potasio se añade como  $KH_2PO_4$ .

8.- Procedimiento para la producción de fosfato mono-  
cálcico y ácido fosfórico, de acuerdo con la reivindicación  
1, en el que la solución clarificada de fosfato monocálci-  
25 co y ácido fosfórico se enfría para precipitar por lo menos  
una parte del fosfato monocálcico como producto sólido, y  
separar la solución restante de fosfato monocálcico y ácido  
fosfórico.

9.- Procedimiento para la producción de fosfato mono  
30 cálcico y ácido fosfórico de acuerdo con la reivindicación

8 en el que el fosfato monocálcico sólido se hace reaccionar con un miembro seleccionado del grupo consistente en sulfato potásico, sulfato de hidrógeno potásico y/o mezclas de ellos, para producir mezclas de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{KH}_2\text{PO}_4/\text{H}_3\text{PO}_4$  y yeso.

5

10.- Procedimiento para la producción de fosfato monocálcico y ácido fosfórico de acuerdo con la reivindicación 8 en el que el fosfato monocálcico sólido se hace reaccionar con  $\text{K}_2\text{SO}_4$  en un medio acuoso para producir  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  y yeso, o en el que el fosfato monocálcico sólido se hace reaccionar con  $\text{KHSO}_4$  en un medio acuoso para producir una solución de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  en  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , y yeso sólido.

10

11.- Procedimiento para la producción de fosfato monocálcico y ácido fosfórico de acuerdo con la reivindicación 8 en el que la solución de fosfato monocálcico/ácido fosfórico se hace reaccionar con ácido sulfúrico para producir sólidos de yeso y ácido fosfórico, los sólidos de yeso son filtrados y el ácido fosfórico es reciclado en el reactor de acidulación.

15

12.- Procedimiento para la producción de fosfato monocálcico y ácido fosfórico de acuerdo con la reivindicación 1 en el que la solución clarificada de fosfato monocálcico en ácido fosfórico se divide en dos partes para su proceso por separado.

20

13.- Procedimiento para la producción de fosfato monocálcico y ácido fosfórico de acuerdo con la reivindicación 12 en el que una parte de la solución clarificada se hace reaccionar con un miembro seleccionado del grupo consistente en sulfato potásico, sulfato de hidrógeno potásico y/o mezclas de ellos a una temperatura del orden de 60-80 C,

25

30

para producir una solución de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  en ácido fosfórico y yeso insoluble.

5 14.- Procedimiento para la producción de fosfato mono  
cálcico y ácido fosfórico de acuerdo con la reivindicación  
12 en el que la parte restante de solución clarificada se  
hace reaccionar con ácido sulfúrico para producir sólidos  
de yeso y ácido fosfórico, se filtran los sólidos de yeso  
y el ácido fosfórico es reciclado en el reactor de acidula  
ción.

10 15.- PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE FOSFATO MO-  
NOGALCICO Y ACIDO FOSFORICO.

Todo conforme se describe en la Memoria que antecede,  
se ilustra como ejemplo de ejecución en los planos unidos  
a ella y se reivindica.

15 Esta Memoria consta de veintiseis hojas foliadas, es  
critas a máquina por una sóla cara y planos que la acompa  
ñan.

Madrid, 14 de Mayo de 1979

PENNZOLL COMPANY

P.A.

20

FIG. 1

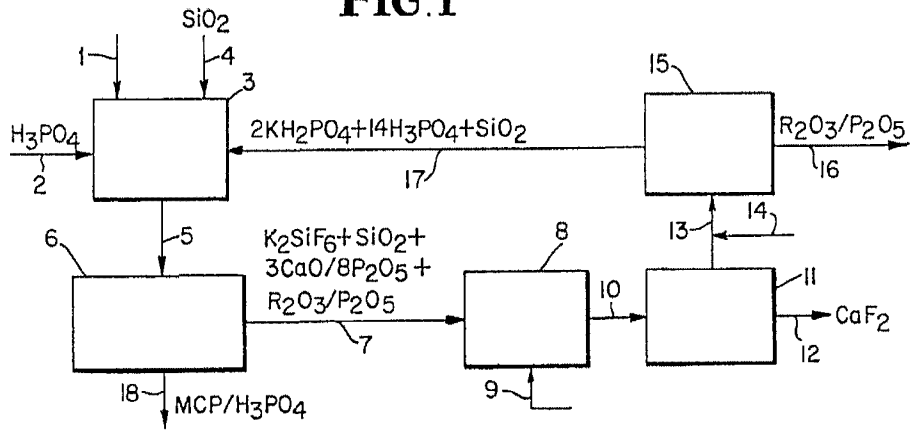
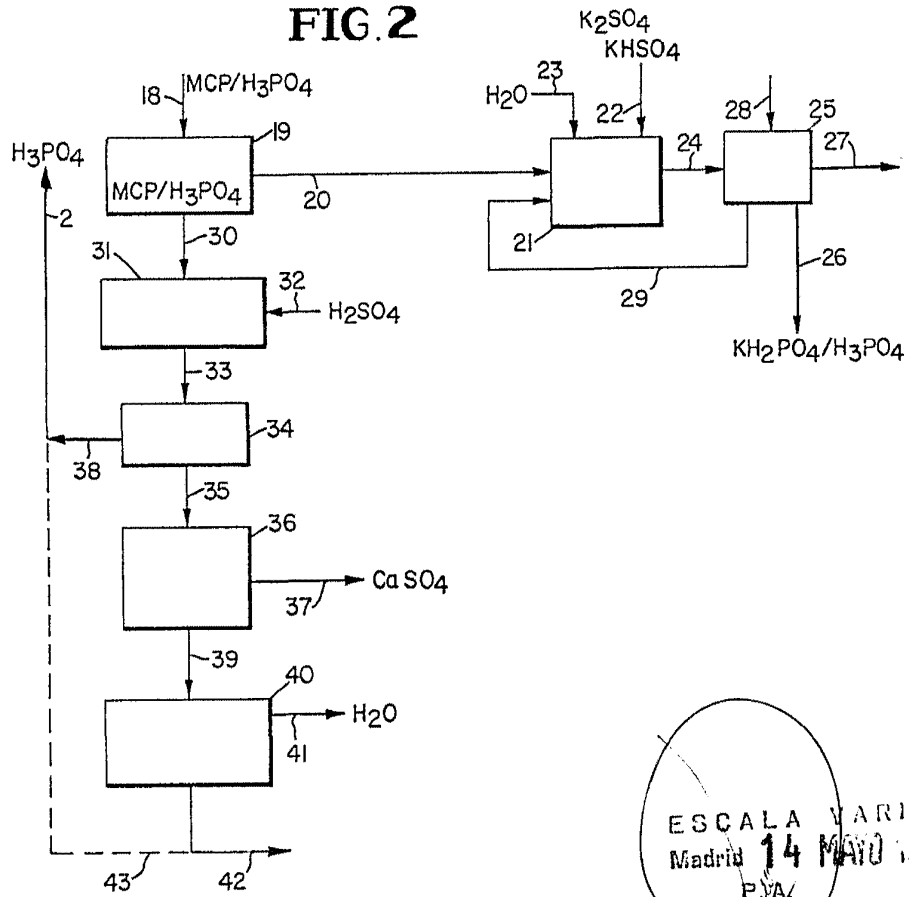


FIG. 2



ESCALA VARIABLE  
 Madrid 14 MAYO 1973  
 P.A.