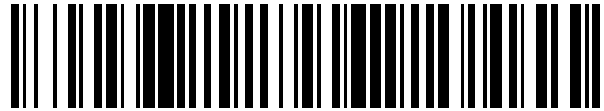


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 441 558**

51 Int. Cl.:

**C01B 25/231** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.12.2010 E 10787103 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.11.2013 EP 2507168**

54 Título: **Procedimiento de producción de ácido fosfórico**

30 Prioridad:

**02.12.2009 BE 200900740**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**05.02.2014**

73 Titular/es:

**PRAYON TECHNOLOGIES (100.0%)  
Rue Joseph Wauters 144  
4480 Engis, BE**

72 Inventor/es:

**HOXHA, ANTOINE y  
FATI, DORINA**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

**ES 2 441 558 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

## Procedimiento de producción de ácido fosfórico

La presente invención se refiere a un procedimiento de producción de ácido fosfórico por ataque de rocas fosfatadas mediante ácido sulfúrico.

- 5 El procedimiento clásico de este tipo consiste en hacer reaccionar la roca fosfatada con el ácido sulfúrico en condiciones que dan lugar a una cristalización de sulfato de calcio dihidrato o yeso ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). La pasta de yeso obtenida en un primer reactor se puede someter a continuación, en un segundo reactor, a una maduración que permita un agrandamiento de los granos de sulfato formados, y por lo tanto para aumentar la filtrabilidad. La pasta madura se filtra a continuación con obtención de un ácido fosfórico que presenta un contenido en  $\text{P}_2\text{O}_5$  libre del orden de 25 a 35 % en peso. El yeso obtenido contiene todavía bastante  $\text{P}_2\text{O}_5$ , ya sea sin atacar o ya sea cocrystalizado, es decir fijado a la red cristalina del yeso. Esto limita el rendimiento de extracción del  $\text{P}_2\text{O}_5$  contenido en el fosfato y hace que el yeso no sea adecuado para ciertas aplicaciones.

- 10 Se conocen igualmente procedimientos de producción de ácido fosfórico por ataque con el ácido sulfúrico que dan, a temperaturas y concentraciones de  $\text{P}_2\text{O}_5$  y/o  $\text{SO}_3$  más elevadas, una pasta de sulfato de calcio bajo la forma de hemihidrato ( $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ ) o de anhidrita. Estos procedimientos dan generalmente un ácido fosfórico concentrado y un sulfato muy filtrable, pero el rendimiento de la extracción del  $\text{P}_2\text{O}_5$  de estos procedimientos es inferior al procedimiento clásico. En ciertos casos, se procede igualmente, después de este ataque, a una conversión del sulfato de calcio hemihidrato obtenido en sulfato de calcio dihidrato (véase Schrödter et al., Phosphoric Acid and Phosphates, Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 2008, páginas 8 y 9).

- 15 Se conocen también procedimientos que comprenden una triple cristalización de sulfato de calcio en primer lugar en hemihidrato, después en dihidrato y finalmente de nuevo en hemihidrato (véase el documento US-A-4588570).

- 20 Con el fin de mejorar los resultados del procedimiento clásico, se ha previsto, después de la separación del ácido fosfórico de producción a partir de la pasta de yeso, mezclar el resto de ésta con el ácido sulfúrico concentrado y eventualmente calentar todo, para convertir el yeso en sulfato de calcio hemihidrato. La segunda pasta así formada se filtra a su vez y el filtrado ácido se recicla a la etapa de ataque (véase el documento FR 1485940). Este procedimiento mejora claramente el rendimiento de extracción de  $\text{P}_2\text{O}_5$ . En efecto el  $\text{P}_2\text{O}_5$  cocrystalizado en el yeso a lo largo del ataque es liberado durante la solubilización de los cristales de yeso, mientras que el sulfato de calcio, recristalizado en hemihidrato, es muy puro y extremadamente bien filtrable. Sin embargo este procedimiento necesita dos filtraciones, es decir dos filtros, de lo que se sigue un bloqueo enorme de la instalación a escala industrial.

- 25 Según una variante de este procedimiento, se ha previsto, después de haber aplicado las condiciones del procedimiento clásico de formación de una pasta de yeso, someter directamente a ésta a una mezcla con el ácido sulfúrico y eventualmente a un calentamiento, sin separar previamente el ácido fosfórico de producción. La pasta de hemihidrato obtenida se filtra dando una torta de hemihidrato muy pura, pero un filtrado formado de una mezcla de ácido fosfórico y de ácido sulfúrico. Para obtener un ácido fosfórico de producción de calidad, es preciso someter entonces esta mezcla a una instalación de desulfatación, lo que no resuelve por tanto los problemas de bloqueo. Se conocen también otros procedimientos de producción de ácido fosfórico muy semejantes al precedente que comprenden una conversión de dihidrato en hemihidrato y que presentan estos mismos inconvenientes (documentos GB-1 164836, US-A-3984525).

- 30 Se conoce finalmente un procedimiento en el cual se somete de nuevo la roca fosfatada a las condiciones de ataque del procedimiento clásico de manera que se obtenga una primera pasta en la que el yeso formado presenta un tamaño de granos que permite una buena filtración. Se retira entonces una parte de esta primera pasta y se somete a condiciones en las que el yeso se convierte en hemihidrato, formando así una segunda pasta. El resto de la primera pasta se mezcla entonces con la segunda y se filtra todo (véase el documento WO 2005/118470).

- 35 La presente invención tiene por objeto poner a punto un procedimiento de producción de ácido fosfórico por ataque de roca fosfatada mediante ácido sulfúrico que mejora la calidad del ácido fosfórico de producción y el rendimiento de extracción del  $\text{P}_2\text{O}_5$  a partir de la roca. Este procedimiento además se debe poder aplicar fácilmente en una instalación clásica existente y por lo tanto no debe necesitar transformaciones costosas ni indefendibles desde el punto de vista económico.

- 40 Para resolver estos problemas, se ha previsto según la invención un procedimiento de producción de ácido fosfórico, que comprende

- un ataque en medio acuoso de roca fosfatada por el ácido sulfúrico a una primera temperatura comprendida entre 70 y 90 °C, con formación de una primera pasta de cristales de sulfato de calcio dihidrato en suspensión en una fase

acuosa ácida, presentando la fase acuosa ácida de esta pasta un contenido en  $P_2O_5$  libre comprendido entre 38 y 50 % en peso y un contenido en  $SO_3$  libre inferior a 0,5 % y superior a 0,05 % en peso,

5 - una conversión de esta primera pasta por calentamiento a una temperatura superior a 90 °C, con solubilización de los cristales de sulfato de calcio dihidrato y recristalización del sulfato de calcio solubilizado dando lugar a una segunda pasta formada de cristales de calcio hemihidrato en suspensión en una fase acuosa a base de ácido fosfórico, y

- una separación en la segunda pasta entre un ácido fosfórico de producción, que presenta un contenido en  $SO_3$  libre inferior a 2 % y superior a 0,05 % en peso, y una torta de filtración a base de sulfato de calcio hemihidrato.

10 En la presente solicitud de patente, es preciso entender que los contenidos de ácido fosfórico libre y de ácido sulfúrico libre se expresan en  $P_2O_5$  libre y en  $SO_3$  libre.

15 De una manera completamente inesperada, así como se explicará a continuación, el procedimiento según la invención, durante la etapa de ataque en las condiciones precisadas, da lugar a una pasta de cristales de dihidrato, mientras que los expertos en la técnica debían esperar la formación de hemihidrato. La cristalización en dihidrato no es óptima, los cristales son pequeños, presentan un tamaño de granos con un  $d_{50}$  inferior a 20  $\mu m$ . Una pasta de este tipo presentaría un coeficiente de filtración muy débil y no podría ser explotada por tanto industrialmente en un proceso que necesita filtración. Este aspecto sin embargo carece de importancia según la invención puesto que esta primera pasta no se destina a ser filtrada.

20 Las condiciones de ataque son tales que prevén una reacción casi estequiométrica entre el ácido sulfúrico introducido y el calcio contenido en la roca fosfatada, principalmente bajo la forma de carbonato y de fosfato de calcio. La fase acuosa ácida de esta primera pasta resultante del ataque no contiene nada o contiene extremadamente poco ácido sulfúrico libre y su contenido en  $P_2O_5$  libre es bastante elevado.

De forma ventajosa, la temperatura de ataque puede estar comprendida entre 70 y 80 °C.

De una manera preferente la concentración en  $P_2O_5$  libre que resulta de la etapa de ataque podrá ser de 40 a 45 % en peso.

25 La concentración en  $SO_3$  libre de la fase acuosa ácida de la primera pasta puede ser de 0,1 a 0,4 % en peso.

Esta primera pasta se somete entonces directamente, en su totalidad, a una etapa de conversión que consiste en calentarla a una temperatura superior a 90 °C, con preferencia comprendida entre 90 y 105 °C. Este calentamiento ocasiona de manera conocida una solubilización de los cristales de yeso, una liberación del  $P_2O_5$  cocrystalizado en el yeso durante la etapa de ataque y una recristalización del sulfato de calcio bajo la forma de hemihidrato.

30 Se obtiene así de una manera simple y fácil una segunda pasta en la que los cristales de hemihidrato tienen una forma esférica y son de tamaño corriente, presentando por ejemplo un  $d_{50}$  de 60  $\mu m$ , lo que da una torta de filtración que presenta un excelente coeficiente de filtración.

35 El ácido de producción tiene un contenido en  $SO_3$  libre extremadamente débil, ventajosamente del orden de 0,05 % a menos de 1 % en peso, lo que resulta en un ácido fosfórico de calidad. Se puede obtener con ventaja un ácido fosfórico de producción que presenta un contenido en  $P_2O_5$  libre de 35 a 45 % en peso.

40 Según una forma de realización de la invención, la etapa de calentamiento de la primera pasta no comprende ninguna adición de ácido sulfúrico. Se puede considerar sin embargo que el procedimiento comprende, durante la etapa de conversión de la primera pasta, una introducción en la misma de ácido sulfúrico. La cantidad de ácido sulfúrico añadida debe ser dosificada sin embargo de manera precisa para que, después de la filtración de la segunda pasta, el ácido fosfórico de producción contenga un contenido en  $SO_3$  libre inferior a 2 % en peso, con preferencia del orden de 0,05 a 1,5 % en peso, en particular del orden de 0,05 a menos de 1 % en peso. Es importante no sobrepasar este contenido con el fin de no contaminar el ácido fosfórico con el ácido sulfúrico lo que le haría inapropiado para la utilización como ácido fosfórico y necesitaría una etapa de desulfatación.

45 Según una forma preferida de realización de la invención, el procedimiento comprende la etapa de ataque en un primer reactor, y una transferencia de la primera pasta del primer reactor a un segundo reactor, en el que se efectúa la etapa de conversión con formación de la segunda pasta, siendo efectuada la etapa de separación sobre un filtro. Este procedimiento presenta la ventaja de poder ser utilizado en una instalación existente de producción de ácido fosfórico por ataque clásico con ácido sulfúrico. El primer reactor es el reactor de ataque de la instalación clásica, en el que se aplican condiciones de ataque diferentes. El segundo reactor es el reactor de maduración de la instalación clásica. Como según la invención, no es necesario un agrandamiento de los granos de yeso que resultan del ataque, se puede utilizar este reactor de maduración como reactor de conversión. Finalmente se puede utilizar el filtro de la instalación clásica para filtrar el hemihidrato en lugar de yeso. Este filtro puede ser cualquier dispositivo de filtración

conocido, apropiado, por ejemplo un filtro de bandas, un dispositivo de células filtrantes dispuestas en carrusel, entre otros.

5 El procedimiento según la invención se efectúa con ventaja en forma continua. Con preferencia el tiempo de permanencia en el primer reactor es de 2 a 4 h y el tiempo de permanencia en el segundo reactor de 0,5 a 1,5 h. Los tiempos de permanencia corresponden a los tiempos de permanencia en los reactores de ataque y de maduración de una instalación clásica.

Otros modos de realización de la invención se indican en las reivindicaciones adjuntas.

Otros detalles y particularidades de la invención destacarán de la descripción dada aquí más adelante, a título no limitativo, y con referencia a los dibujos adjuntos.

10 La figura 1 representa en la forma de un esquema de flujo un ejemplo de instalación que utiliza un procedimiento según la invención.

La figura 2 es un gráfico que ilustra las regiones de formación de dihidrato y de hemihidrato en función de la temperatura, de la concentración en  $P_2O_5$  y de la concentración en  $SO_3$ .

15 La figura 3 es un gráfico que ilustra los diferentes procesos aplicados para la producción de ácido fosfórico por ataque sulfúrico.

La instalación ilustrada sobre la figura 1 comprende un reactor de ataque 1 en el que se introduce en 2 la roca fosfatada molida y en 3 el ácido sulfúrico, por ejemplo ácido sulfúrico concentrado a 98-99 % en peso. Una solución acuosa de ácido fosfórico obtenida en el procedimiento se puede reciclar ventajosamente en 4 en el reactor 1.

Las condiciones de operación aplicadas en este reactor son las siguientes:

20	Temperatura:	70-80 °C
	% de $P_2O_5$ libre:	38-50 % en peso
	% de $SO_3$ libre:	0,05 % - < 0,5 % en peso
	Tiempo de permanencia:	2-4 h.

Contrariamente a lo que es esperado por los expertos en la técnica, se obtienen cristales de dihidrato.

25 En efecto, se puede consultar ahora la figura 2. El gráfico representado está tomado de A.V. Slack, Phosphoric Acid, Vol. 1, Part I, ed. Marcel Dekker Inc., 1968, New York. La temperatura se indica en °C en ordenadas, las concentraciones de  $P_2O_5$  y de  $SO_3$  en abscisas. Las curvas representan el equilibrio entre dihidrato y hemihidrato. La región del gráfico situada debajo de estas curvas corresponde a las condiciones de formación de dihidrato, la situada por encima de estas curvas corresponde a las de formación de hemihidrato. La elipse rayada representa la zona que responde a las condiciones preferentes del ataque según la presente invención. Al contrario de lo que se prevé en el examen de este gráfico, se obtiene según la invención una pasta estable de cristales de dihidrato, y no de hemihidrato.

30

Se puede sacar la misma conclusión del examen del gráfico tomado de P. Becker, Phosphates and Phosphoric Acid. 2<sup>nd</sup> ed., Marcel Dekker Inc., 1989, New York - Bâle. En este gráfico la temperatura está indicada en ordenadas y la concentración de  $P_2O_5$  en abscisas. En el ángulo inferior izquierdo del gráfico se encuentra la región de formación del dihidrato, en el ángulo superior derecho la región de formación de la anhídrita y entre los dos la región de formación del hemihidrato. La zona A corresponde a las condiciones del procedimiento clásico con formación del yeso. Las zonas B y C, unidas por una flecha, y D y E, unidas por una flecha, corresponden a las condiciones de dos procedimientos que forman en primer lugar el hemihidrato y convierten seguidamente éste en dihidrato. Las zonas F y G unidas por una flecha representan las condiciones de un procedimiento que forma en primer lugar el dihidrato y convierte seguidamente éste en hemihidrato.

35

40

La elipse marcada por un asterisco responde a las condiciones de ataque según la invención y la elipse marcada por dos asteriscos, unida a la primera por una flecha, responde a las condiciones de la conversión según la invención.

45 Según los conocimientos generales de los expertos en la técnica, se podría esperar por tanto la formación de hemihidrato en las dos zonas que corresponden a estas dos elipses, lo que no es el caso y es ya sorprendente en sí mismo.

La totalidad de la pasta de yeso obtenida en el reactor 1 es transferida entonces por el conducto 6, provisto de medios de transferencia conocidos por sí mismos, a un reactor de conversión 7. En este reactor, se aplican las siguientes condiciones de operación:

## ES 2 441 558 T3

Temperatura:	90-105 °C
% de P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> :	35-45 % en peso
% de SO <sub>3</sub> :	0,1 % - <1,0 % en peso
Tiempo de permanencia:	0,5-1,5 h.

- 5 Para calentar este reactor, se pueden aplicar medios corrientes, por ejemplo un calentamiento directo, una inyección de vapor de agua en el medio de conversión o una combinación de los dos. Por supuesto que se puede utilizar a este efecto cualquier otra fuente de calor apropiada. Bajo el efecto del aumento de calor, los cristales de yeso se solubilizan, el P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> cocrystalizado se libera y el sulfato de calcio recristaliza bajo la forma de cristales de hemihidrato relativamente puros.
- 10 Según una variante de procedimiento, es posible, para mejorar aún más la conversión del yeso en hemihidrato, añadir en el reactor de conversión 7 una pequeña cantidad dosificada de ácido sulfúrico. Sin embargo esta cantidad debe ser tal que el contenido en SO<sub>3</sub> libre en el ácido de producción sea inferior a 2 % en peso, con preferencia a 1 %. El ácido de producción no puede estar contaminado por esta adición de ácido sulfúrico.
- 15 El procedimiento ilustrado comprende una transferencia de la pasta del reactor 7 por el conducto 9 hacia un filtro 10 de tipo filtro de corriente.
- En una primera sección del filtro se obtiene un filtrado en 11 que es el ácido fosfórico de producción y una torta de filtración.
- El procedimiento ilustrado comprende dos etapas de lavado de la torta. El segundo lavado se realiza con ayuda de un líquido de lavado que es con preferencia agua, alimentada en 12.
- 20 El producto de este lavado obtenido en 13 es una solución acuosa con débil contenido de ácido fosfórico que sirve como líquido de lavado alimentado en 14 en la primera etapa de lavado. El producto de este primer lavado, obtenido en 15, es una solución acuosa de ácido fosfórico que puede ser reciclada en 4 al reactor de ataque 1, por intermedio de un conducto de reciclaje 16.
- 25 Con respecto al procedimiento denominado clásico, el procedimiento según la invención ofrece la ventaja de un rendimiento de extracción mejorado, debido a la recristalización, y de la producción de un ácido con un contenido elevado de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, con un contenido de más de 35 % en peso, en lugar de los 25 a 30 % obtenidos por el procedimiento clásico. La torta de hemihidrato seco es muy valorada en la industria. Sus propiedades de apilación son excelentes, pues en presencia de agua o de humedad el hemihidrato se reconvierte en yeso. Estas mejoras se obtienen de una manera sencilla en una instalación existente, sin aumentar el bloqueo.
- 30 El procedimiento según la invención se describirá a continuación de manera más detallada con la ayuda de ejemplos de realización no limitativos.

### Ejemplo 1

Se ha realizado un ensayo piloto con un fosfato sedimentario procedente de Oriente Medio que contenía 29,5 % de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 45,3 % de CaO, 3,2 % de F, 3,8 % de CO<sub>2</sub>.

- 35 La distribución granulométrica de la roca molida era parecida a la utilizada generalmente en las fábricas de ácido fosfórico (1,1 % pasa por 500 μm, 48,8 % pasa por 150 μm y 70 % pasa por 75 μm).
- 40 Se introduce el fosfato en el reactor de ataque de un volumen de 30 litros por un tornillo de alimentación y se regula el caudal (3,2 kg/h) por un sistema de pérdida de peso. Dos bombas dosificadoras inyectan el ácido sulfúrico (2,5 kg/h) y el ácido reciclado (9,2 kg/h) procedente del lavado de la torta de filtración. La temperatura se mantiene constante, en el valor requerido, por un sistema de calentamiento.

El ataque del fosfato por el ácido sulfúrico se ha realizado en las siguientes condiciones:

Contenido de P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> :	38,2 % en peso
Exceso de SO <sub>3</sub> :	0,45 % en peso
Temperatura:	76 °C

- 45 Contenido en sólidos: 33 % en peso

5 El caudal de salida de la pulpa de ataque es de aproximadamente 9 l/h. El tiempo medio de permanencia en el reactor de ataque (calculado como la relación entre el volumen del reactor y el caudal de salida de la pasta de dihidrato) es por tanto de aproximadamente  $30 \text{ l} / 9 \text{ l/h} = 3,3$  horas. En estas condiciones, se obtiene una pasta estable de cristales de dihidrato de tamaño pequeño ( $d_{50}$  inferior a  $20 \mu\text{m}$ ). Se trata principalmente de cristales aislados, pero se observan también cristales en cruz y en estrellas. Estos cristales, que tendrían una filtrabilidad muy mala, no se filtran.

10 La pasta de yeso obtenida durante esta primera etapa se recalienta entonces a  $95 \text{ }^\circ\text{C}$  en un segundo reactor. Se realiza una débil adición de ácido sulfúrico (aproximadamente 300 g/h) con el fin de obtener el contenido en  $\text{SO}_3$  libre de un ácido fosfórico normal (1,3 % en peso). En estas condiciones la recristalización del yeso en hemihidrato ha sido muy fácil. Se obtienen cristales de forma esférica y tamaño normal ( $d_{50} = 60 \mu\text{m}$ ).

Se han realizado ensayos de filtración y de lavado sobre la pasta de hemihidrato con el fin de determinar el coeficiente de filtración. Los coeficientes obtenidos son excelentes ( $11,3$  toneladas de  $\text{P}_2\text{O}_5$  al día  $/\text{m}^2$ ).

15 El ácido fosfórico producido contiene 35,3 % en peso de  $\text{P}_2\text{O}_5$  y 1,3 % en peso de  $\text{SO}_3$  libre. La torta de filtración de hemihidrato obtenida contiene un contenido total de  $\text{P}_2\text{O}_5$  de 0,53 % en peso lo que corresponde a un rendimiento total de extracción del  $\text{P}_2\text{O}_5$  (ataque y filtración) de 97,9 % en peso. El contenido en agua libre de la torta de hemihidrato es de 22,5 % y el agua de cristalización es de 6,3 % lo que confirma claramente que se trata de hemihidrato. Después de rehidratación, el contenido en agua libre desciende a aproximadamente 9,5 %.

#### Ejemplo 2

20 Se obtiene una pasta formada de sulfato de calcio y de ácido fosfórico con un resultado de valoración en peso de 50 % de  $\text{P}_2\text{O}_5$  y 0,15 % de  $\text{SO}_3$  por ataque de un fosfato norteafricano (30 % de  $\text{P}_2\text{O}_5$ , 50,1 % de  $\text{CaO}$ , 3,6 % de F).

Dicha pasta es estable bajo la forma de dihidrato cuando la temperatura es de  $72 \text{ }^\circ\text{C}$ .

A continuación se somete a un aumento de temperatura de  $1 \text{ }^\circ\text{C}/5$  minutos. Cuando la temperatura llega a  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  se observa el principio de la conversión dihidrato/hemihidrato caracterizado por una caída ligera de temperatura (proceso endotérmico).

25 Cuando la temperatura llega a  $102 \text{ }^\circ\text{C}$ , se termina la conversión y el sulfato de calcio hemihidrato toma a partir de entonces la forma estable. La conversión se confirma por la observación al microscopio de cristales. El ácido fosfórico obtenido contiene 48,2 % de  $\text{P}_2\text{O}_5$  y 0,14 % de  $\text{SO}_3$ .

#### Ejemplo 3

30 Se obtiene una pasta formada de sulfato de calcio y de ácido fosfórico con un resultado de valoración en peso de 41,6 % de  $\text{P}_2\text{O}_5$ , 0,4 % de  $\text{SO}_3$ ; 0,24 % de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 0,99 % de F por ataque de un fosfato norteafricano.

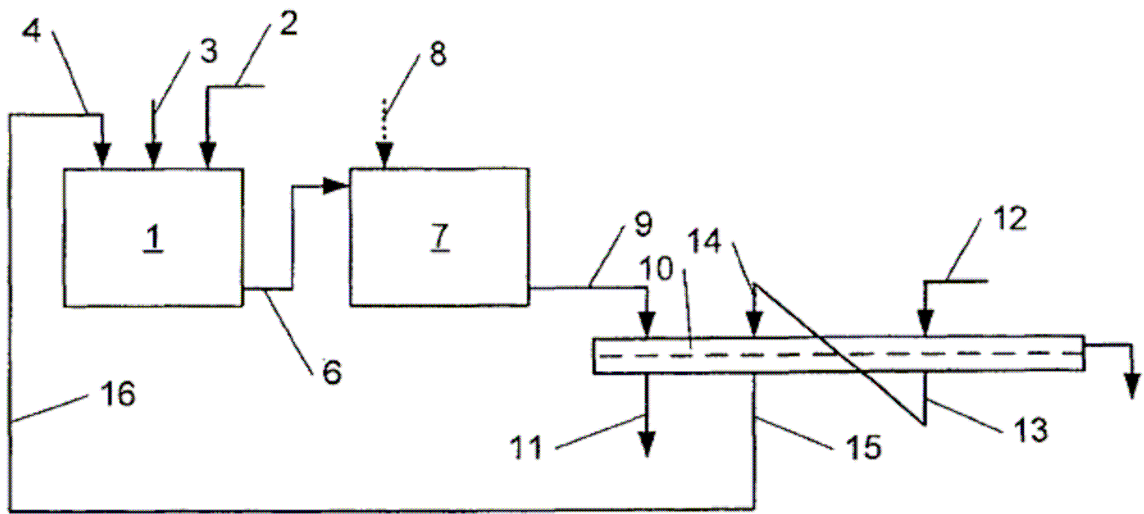
Dicha pasta es estable, al menos durante un tiempo de 8 horas, bajo la forma de dihidrato cuando la temperatura es de  $78 \text{ }^\circ\text{C}$ .

35 A continuación se somete a una adición de ácido sulfúrico, por etapas de 0,2 %. Cuando el contenido en  $\text{SO}_3$  en la fase líquida es de 0,6 % las dos fases (dihidrato y hemihidrato) son estables y coexistentes. Cuando el contenido en  $\text{SO}_3$  en la fase líquida es de 0,8 % de  $\text{SO}_3$  la conversión en hemihidrato es completa, la fase hemihidrato es a partir de ahora la forma estable. La conversión se confirma por la observación al microscopio de cristales, la medida del agua de cristalización (6,18 %) y la difracción por rayos X (DRX).

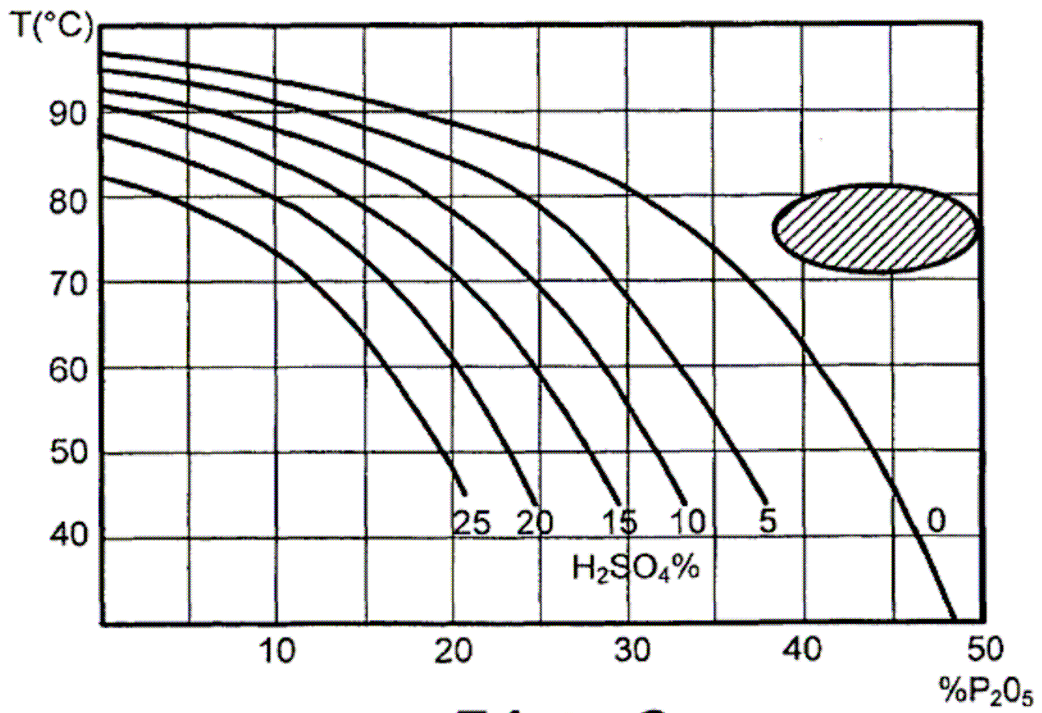
40 Se debe entender que la presente invención no está limitada de ninguna manera a los modos de realización descritos anteriormente y que se pueden aportar a los mismos muchas modificaciones en el marco de las reivindicaciones adjuntas.

**REIVINDICACIONES**

1. Procedimiento de producción de ácido fosfórico, que comprende
- 5 - un ataque en medio acuoso de roca fosfatada por el ácido sulfúrico a una primera temperatura comprendida entre 70 y 90 °C, con formación de una primera pasta de cristales de sulfato de calcio dihidrato en suspensión en una fase acuosa ácida, presentando la fase acuosa ácida de esta pasta un contenido en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> libre comprendido entre 38 y 50 % en peso y un contenido en SO<sub>3</sub> libre inferior a 0,5 % y superior a 0,05 % en peso,
- 10 - una conversión de esta primera pasta por calentamiento a una temperatura superior a 90 °C, con solubilización de los cristales de sulfato de calcio dihidrato y recristalización del sulfato de calcio solubilizado dando lugar a una segunda pasta formada de cristales de calcio hemihidrato en suspensión en una fase acuosa a base de ácido fosfórico, y
- una separación en la segunda pasta entre un ácido fosfórico de producción, que presenta un contenido en SO<sub>3</sub> libre inferior a 2 % y superior a 0,05 % en peso, y una torta de filtración a base de sulfato de calcio hemihidrato.
- 15 2. El procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el ácido fosfórico de producción obtenido presenta un contenido en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> de 35 a 45 % en peso.
3. El procedimiento según una u otra de las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque comprende, durante la etapa de conversión de la primera pasta, una introducción en la misma de ácido sulfúrico.
4. El procedimiento según una u otra de las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque la etapa de calentamiento de la primera pasta no comprende ninguna adición de ácido sulfúrico.
- 20 5. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque comprende la etapa de ataque en un primer reactor, y una transferencia de la primera pasta del primer reactor a un segundo reactor en el cual se efectúa la etapa de conversión, con la formación de la segunda pasta, siendo realizada la etapa de separación sobre un filtro.
- 25 6. El procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque el calentamiento tiene lugar por calentamiento del segundo reactor, por inyección de vapor de agua en la segunda pasta, o por estos dos procesos simultáneamente.
7. El procedimiento según una u otra de las reivindicaciones 5 y 6, caracterizado porque el tiempo de permanencia en el primer reactor es de 2 a 4 h y el tiempo de permanencia en el segundo reactor de 0,5 a 1,5 h.
- 30 8. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque comprende además al menos una etapa de lavado de la torta de filtración por un líquido de lavado con obtención de un producto de lavado fosfórico.
9. El procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque comprende además un reciclaje del producto de lavado fosfórico resultante de al menos una etapa de lavado susodicha en la etapa de ataque.
- 35 10. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque se realiza en forma continua.

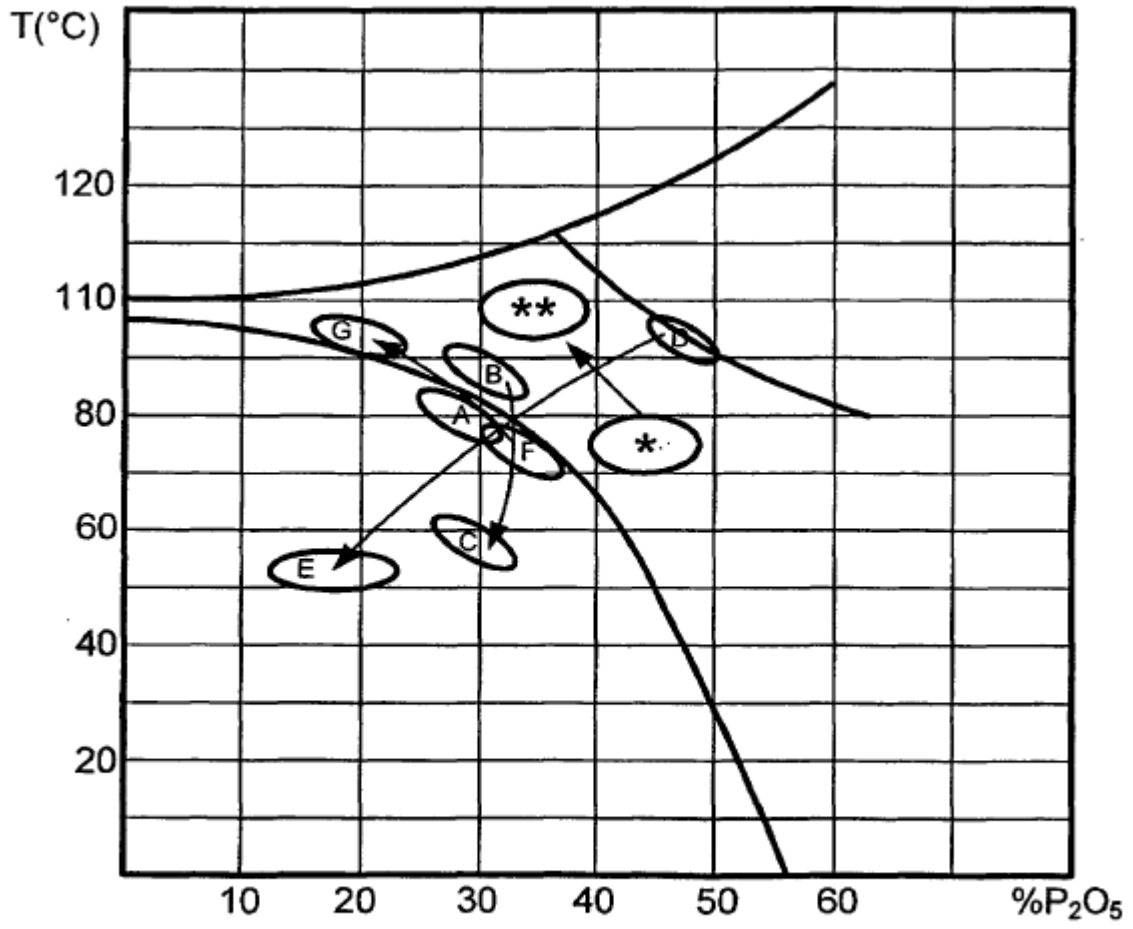


**Fig. 1**



**Fig. 2**





**Fig. 3**