

24 MAR 1965

307316

P.- 28.183



Nº 66853
U.S. Serial nº 332.239
Case M. 1261

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

de

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

formulada el 19 de Diciembre de 1964, con el nº 307.316

en

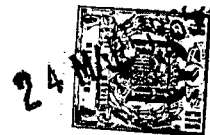
E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de MONSANTO COMPANY, entidad norteamericana, establecida en 800 North Lindbergh Boulevard, St. Louis, Missouri, Estados Unidos de América, por:

* UN PROCEDIMIENTO PARA FABRICAR UN PRODUCTO DE TRIMETAFOSFATO SODICO CRISTALINO SUSTANCIALMENTE SOLUBLE EN AGUA *

La presente invención se refiere a nuevos procedimientos para la fabricación de productos de fosfatos inorgánicos que contienen cantidades importantes de trimetafosfato sódico. La presente invención se refiere, más en particular, a procedimientos de calcinación mejorados para la fabricación de productos de trimetafosfato sódico que no contienen esencialmente metafosfatos insolubles en agua.

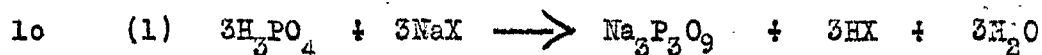


Para muchos procedimientos y aplicaciones comerciales en los que se puede utilizar trimetafosfato sódico, es conveniente que el trimetafosfato sódico sea soluble en agua prácticamente por completo. Así, con el fin de que sus productos sean aceptables comercialmente, los fabricantes de trimetafosfato sódico han tenido que aplicar rígidas limitaciones sobre sus productos de trimetafosfato en cuanto a su contenido de «metafosfato insoluble» (que se denomina comúnmente «MFI»). De acuerdo con los métodos publicados, la fabricación de trimetafosfatos sódicos son niveles muy bajos de metafosfato insoluble (o nada) era una labor muy difícil y, generalmente, era prohibitivamente cara. Por ejemplo, los fabricantes podían calcinar el ortofosfato monosódico mediante procedimientos habituales, a temperaturas por encima de unos 450°C, hasta reducir el nivel de metafosfato insoluble del producto hasta un nivel aceptable. Sin embargo, este procedimiento requería, generalmente, un prolongado período de «impregnación» para el material calcinado, a temperaturas por encima de unos 450°C y, por esta razón, era considerablemente impracticables comercialmente. El único otro procedimiento habitual importante de que se disponía para la fabricación de productos de trimetafosfato sódico esencialmente libres de metafosfato insoluble, suponía la fusión real y de las materias primas a una temperatura por encima de unos 625°C, seguida por la cristalización del trimetafosfato sódico de la «masa fundida» a temperaturas ligeramente inferiores. La mayor desventaja de este procedimiento denominado «de fusión» es debida a las propiedades corrosivas de los materiales fundidos y a la necesidad concomitante de utilizar para estos procedimientos un equipo construido con materiales resistentes a la corro-



sión e indeseablemente caros. Como resultado de lo impracticable desde el punto de vista comercial de estos procedimientos habituales para la fabricación de trimetafosfato sódico, nadie lo hace así actualmente en este país, a excepción de
5 a escala de laboratorio o de planta piloto.

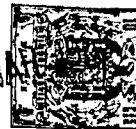
La reacción de una sal halogenuro sódico con ácido fosforico como según la ecuación 1 a continuación, representa potencialmente el camino más económico para llegar a los productos de trimetafosfato sódico.



(en donde X es un anión halogenuro). Sin embargo, se creía hasta ahora que, con el fin de fabricar cualquier producto de polifosfato de metal alcalino a partir de estas materias
15 primas, era necesario conducir la reacción según uno de los procedimientos denominados "de fusión" (en los que la mezcla se calienta hasta una temperatura por encima del punto de fusión del producto de polifosfato y se mantiene en forma "fundida" hasta que substancialmente todo el gas HX obtenido como
20 producto secundario, ha sido expulsado de la "masa fundida" antes de que su temperatura disminuya y cristalicen, entonces en ella las sales de polifosfato. El procedimiento "de fusión" se creía necesario hasta ahora, porque se creía que estas temperaturas muy elevadas era esenciales para el desprendimiento
25 relativamente completo del gas HX indeseable obtenido como producto secundario. (Si no se expulsaba el gas HX, quedaba en el producto resultante como NaX, junto con algunos fosfatos ácidos que habían reaccionado incompletamente).

Aunque la experiencia sobre los procedimientos para
30 la fabricación de los polifosfatos sódicos relativamente al-

307316



calinos, tales como el tripolifosfato sódico, pirofosfato sódico y mezclas de los mismos (es decir, en los que las relaciones de Na/P eran mayores de aproximadamente 1,5) a partir de cloruro sódico más H_3PO_4 , indicaba que estas temperaturas de reacción elevadas («en fusión») eran necesarias para provocar la expulsión de una cantidad suficiente del gas HX obtenido como producto secundario, de la mezcla de reacción, para obtener productos de polifosfato relativamente puros, se ha descubierto ahora que la información y los hechos logrados de la experiencia en la fabricación de estos polifosfatos sódicos relativamente más alcalinos, no son aplicables necesariamente a los procedimientos para la fabricación de productos de polifosfato sódico con relaciones de Na/P inferiores a 1,4 aproximadamente. Así, se ha descubierto ahora, contrariamente a lo esperado, no solamente que los productos de polifosfato sódico que contienen por lo menos aproximadamente un 25 por ciento en peso de trimetafosfato sódico y que están substancialmente libres de halogenuro sódico sin reaccionar (es decir, que contienen menos de aproximadamente un 5 por ciento y, preferiblemente, menos de aproximadamente un 2,5 por ciento en peso de NaX), pueden ser fabricados haciendo reaccionar entre si una sal halogenuro sódico y ácido fosfórico a una temperatura inferior al punto de fusión del trimetafosfato sódico, sino que, también, el producto resultante de esta reacción no contiene esencialmente metafosfato insoluble.

Los notables resultados obtenidos por la práctica de la presente invención se ilustran mediante el siguiente Ejemplo I:

307316



EJEMPLO I

Se mezclan 115,3 kg de cloruro sódico finamente triturado que pasa por un tamiz de 100 mallas (por 2'54 cm) con 227 kg de ácido ortofosfórico del 85%. La temperatura de la mezcla resultante (una suspensión ligera de sal en H_3PO_4 inicialmente) se eleva entonces a una velocidad de unos 7 $^{\circ}$ C por minuto, hasta aproximadamente 400 $^{\circ}$ C. Cuando la temperatura está comprendida entre unos 275 $^{\circ}$ C y unos 400 $^{\circ}$ C, se observa una efervescencia en la mezcla de reacción y, a una temperatura de unos 400 $^{\circ}$ C, la mezcla de reacción solidifica. En este punto, la mezcla de reacción solidificada contiene aproximadamente un 81,0 por ciento en peso de trimetafosfato sódico cristalino y aproximadamente 3,4 por ciento en peso de NaCl sin reaccionar (basado en el análisis del contenido de cloruro del material). Durante los siguientes 15 minutos se eleva la temperatura de la masa de reacción solidificada hasta unos 600 $^{\circ}$ C. Después de mantener el producto a esta temperatura durante 10 minutos, se deje enfriar la mezcla de reacción hasta la temperatura ambiente. El análisis del material enfriado resultante revela que es trimetafosfato sódico prácticamente puro, que contiene aproximadamente 1/2 por ciento en peso de cloruro sódico, prácticamente nada de pirofosfatos ni de ortofosfatos, y nada de metafosfato insoluble. El producto es soluble substancialmente por completo en agua, dando una solución transparente a un nivel disuelto de 15 por ciento en peso en agua destilada.

Aunque en el Ejemplo I anterior se muestra la temperatura de la mezcla de reacción elevándose gradualmente a través de la región de temperatura de calcinación (conversión o reacción) en la que se desprenden de la mezcla de reacción co-



mo gases tanto el HX como el "agua de constitución" (debido a la deshidratación molecular de los materiales de fosfato intermedios), este no es el único procedimiento de manipulación que puede ser utilizado en la práctica de la presente invención. Se puede, por ejemplo, calentar rápidamente la mezcla de reacción de NaX con ácido fosfórico en la región de calcinación (de aproximadamente 275° C hasta aproximadamente 625° C) si así se desea, y mantener, seguidamente, la temperatura de la mezcla en un solo punto dentro de esta región, si así se desea. La única característica esencial que debe ser observada en la práctica de esta invención, independientemente del procedimiento de manipulación particular utilizado, es que la mezcla de reacción sea mantenida en el margen de temperatura de calcinación durante una cantidad de tiempo suficiente para que por lo menos algo de trimetafosfato sódico se separe por cristalización de la mezcla de reacción. Generalmente, esta cristalización tiene lugar después de que más de la mitad del halogenuro ha sido desprendido de la mezcla de reacción. Preferiblemente, la mezcla de reacción debe ser mantenida dentro del margen de temperatura de calcinación durante un tiempo suficientemente prolongado para que por lo menos un 75 % aproximadamente del ácido fosfórico reaccione con el halogenuro sódico (como queda determinado por la desaparición del halogenuro de la mezcla de reacción). Las temperaturas de calcinación preferidas a las cuales la exposición de las mezclas de NaX más ácido fosfórico da como resultado una conversión muy rápida de estos materiales en trimetafosfato y una simultánea eliminación muy rápida del gas XH, son aquellás que están dentro del margen de aproximadamente 375° C a aproximadamente 625° C.

307316



Aunque el ejemplo procede está dirigido a la ilustración específica de la producción de trimetafosfato sódico relativamente puro, la técnica descrita en él es aplicable igualmente a la fabricación de mezclas de trimetafosfato sódico con tripolifosfato sódico que contenga por lo menos aproximadamente un 25 por ciento de trimetafosfato sódico. Así, la relación de Na/P en los productos fabricados de acuerdo con la presente invención, puede variar dentro del margen total de aproximadamente 0,95 hasta aproximadamente 1,4. Los productos que tienen relaciones de Na a P superiores a 1,45 aproximadamente, no pueden ser fabricados con la deseada pureza de esta manera, debido a la dificultad significativamente mayor (descrita en lo que antecede) para eliminar el HX obtenido como subproducto de los medios de reacción más alcalinos resultantes. Aunque los productos que tienen relaciones de Na/P inferiores a 0,95 aproximadamente, pueden ser preparados mediante los procedimientos de esta invención, en la práctica los productos que resultan de estos procedimientos son, generalmente, no cristalinos y muy difíciles de manipular y utilizar y, por lo tanto, tienen un valor práctico muy pequeño en el momento actual. Las relaciones de Na/P dentro del margen de aproximadamente 1 hasta aproximadamente 1,2 son particularmente preferidas en la práctica de esta invención, debido a la velocidad relativamente rápida del desprendimiento de HX de los medios de reacción que tienen tales relaciones, aunque para obtener resultados óptimos, la mejor relación de todas es de aproximadamente 1.

La proporción de reaccionantes de halogenuro sódico y ácido fosfórico debe ser seleccionada de tal manera que tenga la misma relación atómica de Na/P que la relación de Na/P en



el producto de polifosfato final deseado. Por ejemplo, para producir trimetafosfato sódico puro, debe utilizarse una relación de aproximadamente 1, mientras que para fabricar un producto que contenga aproximadamente la mitad de trimetafosfato sódico y la mitad de tripolifosfato sódico, debe utilizarse una relación de aproximadamente 1,30. Generalmente, se puede usar como reaccionante en estos procedimientos cualquier sal de halogenuro sódico (tal como, por ejemplo, NaCl, NaF, NaI, NaBr), pero se prefiere el NaCl. Asimismo, el ácido fosfórico puede ser utilizado prácticamente en cualquiera de las muchas formas en que existe, tales como en solución con agua; en mezcla cruda con HCl, tal como el ácido fosfórico de proceso "húmedo" preparado por acidificación de mineral de fosfato con un exceso de HCl; o incluso en mezcla con P_2O_5 en forma de, por ejemplo, "ácido superfosfórico", tales como las que tienen contenidos de P_2O_5 tan elevados como de hasta 87 por ciento en peso aproximadamente.

Una realización particularmente preferida de la presente invención se ilustra en el siguiente Ejemplo II. En este Ejemplo, todas las partes están dadas en peso a menos que se indique lo contrario.

EJEMPLO II

Sobre la superficie de un lecho agitado y caliente (600° C) que contiene aproximadamente 800 partes de trimetafosfato sódico cristalino de un tamaño menor de 6,35 mm., en un aparato calcinador rotatorio habitual calentado en contracorriente, se vierten 100 partes de una ligera suspensión caliente (200° C) que contiene 34,0 por ciento en peso de cloruro sódico y 56,5 por ciento en peso de ácido ortofosfórico



(relación de Na/P = 1). La temperatura de la mezcla resultante se rebaja de este modo hasta aproximadamente 420° C. Mientras se voltea lentamente el aparato calcinador a una velocidad de aproximadamente 10 r.p.m., se calienta su contenido durante los siguientes 15 minutos hasta una temperatura de 610° C, en cuyo punto una muestra indica que se ha desprendido de la mezcla de reacción caliente substancialmente todo el halogenuro. La mezcla caliente se retira entonces del aparato calcinador, se tritura, se tamiza mientras está caliente, y se devuelven al calcinador unas 800 partes de la fracción resultante de tamaño inferior a 6,35 mm., para formar el lecho caliente al que puede ser añadida la otra tanda de suspensión caliente de NaCl-H₃PO₄. La porción que contiene la fracción de gran tamaño de aproximadamente 59 partes, se enfría y tritura como trimetafosfato sódico acabado y esencialmente puro.

Observese que durante todo el procedimiento ilustrado por el Ejemplo II, el material del calcinador retuvo su forma generalmente en partículas, fluyente y no pegajosa. Esto contrasta con el procedimiento ilustrado en el Ejemplo I anteriormente, en el que la temperatura de las materias primas es elevada simplemente (a través de una serie de etapas líquidas y semifluidas que incluyen inicialmente una suspensión de NaCl en H₃PO₄, y un líquido viscoso borbotante durante las últimas etapas efervescentes del procedimiento por debajo de unos 400° C) hasta que se forma el producto cristalino deseado. Las partículas de trimetafosfato sódico recubiertas con la suspensión de NaX-H₃PO₄ como en el Ejemplo II, retendrán su forma de partículas en tanto las partículas del lecho (caliente) cristalinas representen por lo menos aproximadamente un 80 por ciento en peso y, preferiblemente, por lo menos aproxi-

307316



madamente un 85 por ciento en peso del peso reunido de las partículas del lecho (caliente) cristalinas, NaX, y ácido fosfórico. En la práctica, se prefiere también que las temperaturas relativas de los reaccionantes "crudos" ácido fosfórico y NaX (que están entremezclados con las partículas cristalinas calientes en el aparato calcinador) y el lecho caliente (justo antes del momento en que éstas se entremezclen), así como las cantidades relativas de estos materiales que están entremezclados de acuerdo con esta realización particularmente preferida de la invención, sean controladas de manera que la temperatura de la mezcla de reacción caliente resultante (NaX + ácido fosfórico + polifosfato cristalino caliente) inmediatamente después de que estén entremezclados, no sea substancialmente inferior a unos 400° C. Esto puede llevarse a cabo de diversas maneras, incluido, por ejemplo, el precalentamiento de una mezcla de NaX más ácido fosfórico utilizando NaX caliente o incluso fundido, o simplemente utilizando cantidades relativamente pequeñas de NaX frío y ácido fosfórico, como reaccionantes "crudos".

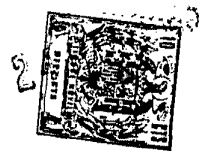
Los procedimientos de la presente invención pueden ser practicados también, de una manera cíclica y continua, tal como la ilustrada en el siguiente Ejemplo III, en el que se utiliza como uno de los reaccionantes "crudos" ácido fosfórico crudo (que contiene aproximadamente un 68 por ciento en peso en agua y aproximadamente un 6 por ciento en peso de HCl).

EJEMPLO III

En un aparato calcinador rotatorio de tipo habitual, caldeado con gas y calentado en contracorriente, equipado con aletas que están inclinadas ligeramente hacia abajo con res-



pecto a la horizontal, para empujar el material hacia dentro del aparato calcinador, separandolo lentamente del extremo de carga a medida que el aparato calcinador gira, se cargan continuamente 1200 partes por minuto de una mezcla cristalina, ca-
5 liente y en particulas (que pasa por un tamiz de 40 mallas por 2,54 cm. y que no pasa por un tamiz de 300 mallas por 2,54 cm.) que tiene una relación de Na/P de 1,15 y que contiene un 72,5 por ciento en peso de trimetafosfato sódico y un 25,5 por ciento en peso de tripolifosfato sódico. La tem-
10 peratura de la mezcla caliente es de 575° C. En esta mezcla caliente, apenas ha entrado dentro del aparato calcinador, se vierten continuamente (desde una serie de toberas relativamente grandes dispuestas en el primer metro y medio de calcina-
dor, de tal modo que la suspensión vertida desde ellas sea
15 bastante bien distribuida sobre la superficie de la mezcla caliente) 100 partes por minuto de una suspensión caliente (110° C) que contiene 13,5 por ciento en peso de cloruro sódico pulverizado (que pasa por un tamiz de 100 mallas por 2,54 cm.) y un 86,5 por ciento en peso del ácido fosfórico
20 crudo arriba descrito. El tiempo medio de permanencia en el calcinador es de 25 minutos. La temperatura de salida del material procedente del calcinador es de 580° C. Seguidamente, se tamiza el producto caliente del calcinador que contiene aproximadamente 1,2 % de cloruro. El material que no pasa
25 por el tamiz (en este caso el que no pasa por un tamiz de 40 mallas por 2,54 cm.) se tritura a continuación hasta que pase a través de un tamiz de 40 mallas por 2,54 cm., y se hace circular de nuevo a la corriente de producto. La corriente de producto se divide entonces en dos fracciones, en una
30 relación en peso de 12 a uno. La fracción más pequeña se enfria



y se envasa, mientras que la fracción mayor se recicla a la carga o extremo de entrada del calcinador.

La presente solicitud que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América el 20 de diciembre de 1.953 con el número 332.239 se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

N O T A

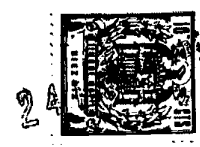
10

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España por VEINTE años son los siguientes:

1.º.- Un procedimiento para fabricar un producto de trimetafosfato sódico cristalino sustancialmente soluble en agua, cuyo procedimiento comprende mantener la temperatura de una mezcla de ácido fosforico con al menos una sal de halogenuro sódico a una temperatura entre aproximadamente 275º C y aproximadamente 625º C durante un periodo de tiempo suficiente para permitir que al menos aproximadamente la mitad de dicho ácido fosforico reaccione con dicho halogenuro sódico, cristalizando así dicho producto de trimetafosfato sódico a partir del medio de reacción resultante, siendo la relación Na/P en dicha mezcla entre aproximadamente 0,95 y aproximadamente 1,4.

2.º.- Un procedimiento según la reivindicación 1; en el que dicha temperatura está por encima de aproximadamente 400º C, y dicha relación Na/P es de aproximadamente 1.

3.º.- Un procedimiento según la reivindicación 2, en el que dicho halogenuro sódico es cloruro sódico.



4.- Un procedimiento según la reivindicación 1, que comprende calentar una mezcla aproximadamente 1 : 1 molar de cloruro sódico y ácido ortofosforico hasta una temperatura entre aproximadamente 400° C y aproximadamente 625° C, mantener la temperatura de dicha mezcla dentro de dicho margen hasta que el producto de reacción caliente resultante deje de producir efervescencia, con lo cual es producido dicho tripolisfosfato sódico cristalino.

5.- Un procedimiento cíclico para fabricar un producto de polifosfato sódico cristalino sustancialmente soluble en agua que contiene al menos aproximadamente un 25 % en peso de trimetafosfato sódico cuyo procedimiento comprende las operaciones de (a) introducir al menos una sal de halogenuro sódico y ácido fosforico en un lecho caliente de sólidos de polifosfato soluble en agua cristalino en particulas que contiene al menos aproximadamente un 25 % en peso de trimetafosfato sódico para formar una mezcla de dicho sólidos, dicha sal halogenuro sódico y dicho ácido fosforico, siendo la temperatura inicial de dicho lecho caliente entre aproximadamente 400° C y aproximadamente 625° C, y el peso total combinado de dicha sal halogenuro sódico más dicho ácido fosforico entremezclado con dicho lecho caliente a lo sumo la mitad del peso de dicho lecho caliente, pero menor que la cantidad requerida para descender la temperatura de dicha mezcla por debajo de aproximadamente 400° C, siendo la relación Na/P de dicha mezcla hasta aproximadamente 0,95 y aproximadamente 1,4, (b) mantener la temperatura de dicha mezcla entre aproximadamente 400° C y aproximadamente 625° C durante un periodo de tiempo suficiente para permitir que sustancialmente todo el ácido fosforico citado reaccione con dicho halogenuro sódico



dico, (c) separar el producto de trimetafosfato sódico resultante en dos partes al menos, y (d) utilizar una de dichas partes para formar dicho lecho caliente dentro del cual son introducidos dicha sal halogenuro sódico y dicho ácido fosforico.

5 6^a.- Un procedimiento cíclico según la reivindicación 5, en el que la relación Na/P de dicha mezcla es entre aproximadamente 1 y aproximadamente 1,2 dicha sal halogenuro sódico y dicho ácido fosforico, son introducidos conjuntamente en dicho lecho caliente en forma de una suspensión que consta esencialmente de dicha sal y dicho ácido, siendo la temperatura de dicho lecho caliente inmediatamente antes de la introducción de dicha suspensión entre aproximadamente 500° C y aproximadamente 625° C, y siendo la relación en peso de dicha suspensión a dicho lecho caliente entre aproximadamente 1 : 20
10 y aproximadamente 2 : 3, siendo elevada la temperatura de dicha mezcla después de que dicha suspensión es introducida en dicho lecho caliente hasta dentro del margen desde aproximadamente 500° C a aproximadamente 625° C, con anterioridad a dicha operación de separación.
20

7^a.- Un procedimiento cíclico según las reivindicaciones 5 ó 6, en el que dicha sal halogenuro sódico es cloruro sódico, y la relación Na/P de dicha mezcla es aproximadamente 1.

8^a.- Un procedimiento para fabricar un producto de trimetafosfato sódico cristalino sustancialmente soluble en agua.
25

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

307316



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

Madrid, 24 MAR 1965.

P. A.

Alfonso de Eizaburu
En Borda
Alfonso de Eizaburu

307316