

309025 P 28.519

Nº 67.162
U.S. Serial nº 344.532
Case N. 1292

7 ABR 1965



MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

d e

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

formulada el 5 de febrero de 1.965, con el núm. 309.025

e n

E S P A Ñ A

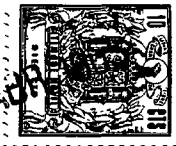
por VEINTE años

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

"UN PROCEDIMIENTO PARA SEPARAR CANTIDADES DE FOSFA-
TO DE UNA AMINA ORGANICA EXTRACTORA INSOLUBLE EN
AGUA".

La presente invención se refiere a un procedi-
miento para separar hierro de un ácido fosfórico que lo
contiene, y, más en particular, a la separación de las
cantidades de hierro y fosfato contenidas en un material
orgánico extractor.

Es bien sabido que el ácido fosfórico produci-
do por el método húmedo comercial, ampliamente usado, con-
tiene impurezas tales como silicio, calcio, arsénico, hie-
rro, fluor, aluminio, cromo, vanadio, plomo y similares



que requieren a menudo una separación hasta cierto grado desde el ácido fosfórico húmedo, antes de utilizarlo en el uso a que se destine. Por ejemplo, tal ácido fosfórico requiere un cierto grado de purificación respecto al hierro, cuando el ácido, o sus sales y derivados, se destinan a ser usados en compuestos químicos para alimentos, compuestos químicos puros, composiciones detergentes y similares. Ciertas aminas orgánicas son útiles como materiales extractores, para purificar ácido fosfórico extrayendo del ácido fosfórico los contaminantes metálicos y/o catiónicos tales como aluminio, cromo, vanadio, plomo y similares. Sin embargo, parece que en algunos casos el hierro se extrae, en grado objetable, con el ácido fosfórico pasando al interior de la fase orgánica de amina extractora. Como resultado de esto, las cantidades de fosfato obtenidas separando la amina orgánica extractora contienen hierro como impureza. Por tanto, como se puede apreciar, un método para separar hierro y ácido fosfórico, cuando ambos están presentes en la amina orgánica, extractora, presentaría un avance en el ramo.

Por tanto, un objeto de la presente invención es proporcionar un procedimiento mejorado para separar hierro de un ácido fosfórico que lo contiene.

Otro objeto de la presente invención es proporcionar un procedimiento mejorado para separar hierro y ácido fosfórico contenidos en una amina orgánica extractora.

Todavía otro objeto de la presente invención es proporcionar, en una forma de realización preferida, un procedimiento para purificar ácido fosfórico respecto a



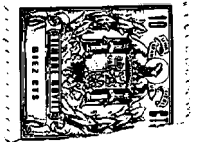
impurezas de hierro, el cual permitiría su uso, así como el de sus sales y derivados del mismo, en compuestos químicos para alimentos, compuestos químicos puros, composiciones detergentes y similares.

5 Estos y otros objetos serán evidentes por la descripción detallada que sigue.

La presente invención, en general, se refiere a la separación de hierro y ácido fosfórico contenidos en una amina orgánica extractora, formando un complejo del hierro presente en la amina extractora, de tal forma y en tal grado que se pueden recuperar de la misma cantidades de fosfato que contienen menos impurezas de hierro que las que contendrían en el caso de que no se formase el complejo de hierro, como se discutirá más adelante de forma más completa. Si se desea, usando condiciones óptimas de procedimiento, se pueden conseguir cantidades de fosfato que contienen impurezas de hierro en cantidad tan baja como 50 ppm, y en algunos casos tan baja como de 1 a 2 ppm, o incluso menos.

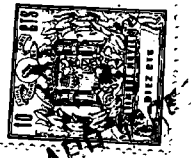
20 Aunque la siguiente descripción trata primordialmente de la separación de hierro del ácido fosfórico húmedo, se ha de observar que la presente invención es capaz de separar hierro de, en general, cualquier ácido fosfórico que contenga hierro; sin embargo, es especialmente adaptable al ácido fosfórico húmedo. Tal como aquí se usa, ácido fosfórico "húmedo" significa ácido fosfórico producido por el método húmedo, que esencialmente implica la acidulación de mineral de fosfato mediante el uso de ácidos tales como el ácido sulfúrico. Desde luego, el mineral de fosfato usado como materia prima puede va-

30



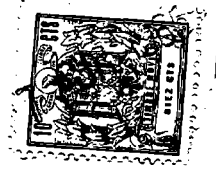
riar según, entre otras cosas, la fuente de suministro de la que se beneficia y, generalmente, se obtiene de depósitos tales como los situados en Florida y los Estados del oeste, tal como Idaho. Aunque los métodos de extracción de la presente invención parecen depender de la concentración del ácido fosfórico húmedo, se prefiere, sin embargo, que el ácido sea concentrado, es decir, que contenga menos de aproximadamente 80% en peso de agua, prefiriéndose especialmente el ácido que contiene de 0 a aproximadamente 50% en peso de agua.

En general, para preparar la amina extractora que contiene ácido fosfórico y hierro, el ácido fosfórico húmedo que contiene hierro y otras impurezas se pone en contacto con la amina extractora y se extraen del mismo el ácido fosfórico y hierro, dejando las impurezas en una fase acuosa sin valor o, si está presente una cantidad insuficiente de agua, las impurezas precipitarán. Después se separa la fase acuosa y/o precipitados de la fase de amina extractora. En muchos casos se puede usar la amina extractora en forma líquida sin diluir; sin embargo, generalmente, es más ventajoso disolver la amina en un diluyente orgánico. En general, se puede usar cualquier proporción entre amina y diluyente orgánico; sin embargo, las proporciones relativamente altas, tomando como base el volumen, de amina a diluyente orgánico tienen como resultado la producción de un material extractor relativamente viscoso que es difícil de usar para la extracción, mientras que las proporciones relativamente bajas, tomando como base el volumen, tienen como resultado la necesidad de usar volúmenes de los materiales extractores inde-

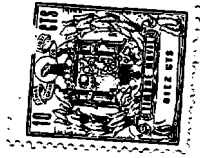


bidamente grandes. En la mayoría de los casos, las cantidades de las aminas que son particularmente adecuadas para su uso en el diluyente orgánico están comprendidas aproximadamente entre 1% y 80% en volumen. En general, la cantidad de material extractor necesario para poner en contacto con el ácido fosfórico húmedo depende, entre otras cosas, de la temperatura y concentración del ácido fosfórico húmedo, así como de la distribución en equilibrio entre el ácido fosfórico en la fase acuosa y el ácido fosfórico en la fase extractora. Debido a que varía el grado de extracción de las aminas, así como a que están influenciadas por el diluyente orgánico concretamente usado, se ha de observar que, preferiblemente, solo se deben usar cantidades de material extractor que sean suficientes para separar el ácido fosfórico. Las cantidades preferidas se pueden determinar fácilmente haciendo ensayos de distribución en equilibrio con el ácido fosfórico húmedo concreto, así como con el material extractor concreto que se ha de usar, con objeto de determinar el grado de extracción que se desea.

En general, en la presente invención se puede usar cualquier compuesto de amina orgánica que sea insoluble en agua y/o capaz de formar las sales insolubles en agua deseadas, y, especialmente, los compuestos de monoamina orgánica. En particular, son adecuados para su uso los compuestos de amina orgánica que contengan un grupo terminal polar que contenga nitrógeno y por lo menos 2 grupos sustituyentes hidrófobos, tal como aquellos compuestos derivados de ácidos grasos de pesos moleculares variables y diferentes grados de saturación. Las aminas



secundarias o terciarias pueden ser una amina adecuada, así como los compuestos de amonio cuaternario. Las aminas alifáticas secundarias y terciarias, que tienen dos grupos sustituyentes, conteniendo cada uno de ellos de aproximadamente 7 a aproximadamente 15 átomos de carbono, incluyendo estructuras de cadena ramificada así como estructuras de cadena rectilínea, son muy adecuados para su uso en la presente invención. Las mezclas de aminas son adecuadas cuando contienen las anteriores estructuras en grado predominante. También son muy adecuadas para su uso en la presente invención las aminas alifáticas terciarias en las que el tercer grupo sustituyente contiene menos de aproximadamente 18 átomos de carbono. Se pueden usar otras aminas, aunque, en general, son menos adecuadas. Por ejemplo, las aminas alifáticas primarias presentan una inconveniente tendencia a precipitar en forma de sales de amina, cuando están en contacto con el ácido fosfórico húmedo. Las aminas alifáticas secundarias o terciarias que contienen menos de aproximadamente 7 átomos de carbono en cada uno de por lo menos 2 grupos sustituyentes presentan una inconveniente tendencia a ser solubles en agua. Las aminas alifáticas secundarias o terciarias que contienen más de aproximadamente 15 átomos de carbono en cada uno de por lo menos dos grupos sustituyentes presentan la inconveniente tendencia a formar sales que son relativamente insolubles en la fase extractora. Además, las aminas aromáticas, ya sean primarias, secundarias o terciarias, son menos adecuadas, debido a que presentan tendencia inconvenientes tales como solubilidades de las sales relativamente pobres y capacidades de extracción re



lativamente pobres.

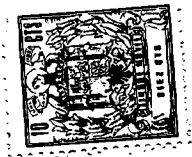
También se debe observar que las bases de amonio cuaternario son adecuadas para su uso como material extractor en la presente invención. En general, todo lo dicho anteriormente en relación con las aminas terciarias es aplicable a las bases de amonio cuaternario. El cuarto grupo alifático sustituyente unido al nitrógeno puede con tener cualquier número de átomos de carbono, pero preferiblemente no debería contener más de aproximadamente 15 átomos de carbono.

El término "insoluble en agua", tal como aquí se usa respecto a las aminas, incluyendo los compuestos de amonio cuaternario, no requiere necesariamente la insolubilidad total. Simplemente requiere que el material sea lo suficientemente inmisible con la fase de ácido fosfórico húmedo como para permitir la separación física de los líquidos en dos fases distintas.

Las aminas preferidas, útiles como materiales extractores, son aminas hidrocarbonadas de cadena larga, de la siguiente fórmula:



donde R_1 y R_2 son miembros seleccionados de la clase que consta de grupos hidrocarbonados alifáticos saturados o etilénicamente insaturados, que contienen de aproximadamente 7 a aproximadamente 15 átomos de carbono, y R_3 es un miembro seleccionado de la clase que consta de hidrógeno y grupos hidrocarbonados alifáticos saturados o etil

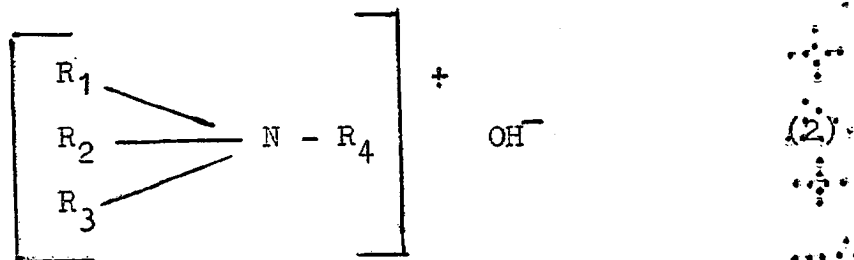


lénicamente insaturados, que contienen de 1 a aproximadamente 18 átomos de carbono.

Los compuestos de amonio cuaternario preferidos, útiles como materiales extractores, son compuestos de amonio cuaternario hidrocarbonados de cadena larga, de la siguiente fórmula:

5

10



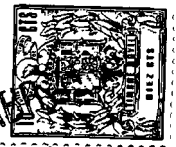
15

donde R_1 y R_2 son miembros seleccionados de la clase que consta de grupos hidrocarbonados alifáticos saturados y etilénicamente insaturados, que contienen de aproximadamente 7 a aproximadamente 15 átomos de carbono; R_3 es un miembro seleccionado de la clase que consta de grupos hidrocarbonados alifáticos saturados y etilénicamente insaturados, que contienen de 1 a aproximadamente 15 átomos de carbono.

20

Además, se ha de observar que en la presente invención se pueden usar como amina extractora las sales de las anteriores aminas y compuestos de amonio. En general, las sales de amina y amonio se pueden formar a partir de muchos ácidos orgánicos e inorgánicos, y preferiblemente de aquellos ácidos que son más fuertes que el ácido fosfórico, es decir, que tengan un K_a mayor que aproximadamente 8×10^{-3} , especialmente los ácidos inorgánicos tales como ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, ácido nítrico y similares. La constante de ionización de un ácido (K_a), tal como aquí se usa, se refiere a la di-

30



sociación de un electrolito ácido a temperatura ambiente, es decir, de aproximadamente 25°C, y es igual al producto de las actividades de cada uno de los iones producidos en la disociación (si se produce más de un ión de una clase determinada, su actividad se eleva a la potencia correspondiente), dividido por la actividad de las moléculas no disociadas, suponiéndose que las actividades están en sus estados normales a dilución infinita.

Los siguientes compuestos son representativos de las aminas extractoras adecuadas para su uso en la presente invención.

- di-n-decilamina, $\text{[CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_9\text{]}_2\text{NH}$
- tri-n-octilamina, $\text{[CH}_3\text{(CH}_2\text{)}_7\text{]}_3\text{N}$.
- hidróxido de metiltrioctilamonio, $\text{[[CH}_3\text{(CH}_2\text{)}_7\text{]}_3\text{(CH}_3\text{) N]}^+ \text{OH}^-$.
- metildioctilamina, $\text{[CH}_3\text{(CH}_2\text{)}_7\text{]}_2\text{(CH}_3\text{) N}$.
- hidróxido de dimetildioctilamonio, $\text{[[CH}_3\text{(CH}_2\text{)}_7\text{]}_2\text{(CH}_3\text{)}_2\text{N]}^+ \text{OH}^-$.
- di-n-dodecilamina, $\text{[CH}_3\text{(CH}_2\text{)}_{11}\text{]}_2\text{NH}$.
- tri-n-dodecilamina, $\text{[CH}_3\text{(CH}_2\text{)}_{11}\text{]}_3\text{N}$.
- hidróxido de dimetildidodecilamonio, $\text{[[CH}_3\text{(CH}_2\text{)}_{11}\text{]}_2\text{(CH}_3\text{)}_2\text{N]}^+ \text{OH}^-$.
- tricaprililamina, R_3N , donde R es una mezcla de C_8H_{17} y $\text{C}_{10}\text{H}_{21}$, pero predominantemente C_8H_{17} .
- tri-iso-octilamina, $\text{[CH}_3\text{(CH}_2\text{)}_7\text{]}_3\text{N}$, donde los grupos C_8H_{17} comprenden isómeros mezclados.
- N,N-didodecenil-N-n-butilamina, $\text{(C}_4\text{H}_9\text{)(C}_{12}\text{H}_{23}\text{)}_2\text{N}$.
- N-dodecenil-N-trialcohilmetilamina, $\text{(C}_{12}\text{H}_{23}\text{)(R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{C)NH}$, donde $\text{R}_1 + \text{R}_2 + \text{R}_3$ es igual a $\text{C}_{11}\text{H}_{23}$ o $\text{C}_{14}\text{H}_{29}$.
- N-lauril-N-trialcohilmetilamina, $\text{(C}_{12}\text{H}_{26}\text{)(R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{C)NH}$,



donde

$R_1 + R_2 + R_3$ es igual a $C_{11}H_{23}$ o $C_{14}H_{29}$.

tricocoamina, R_3N , donde R es una mezcla de 15% de C_8H_{17} a $C_{10}H_{21}$; 48% de $C_{12}H_{25}$; 18% de $C_{14}H_{29}$; 9% de $C_{16}H_{33}$; -
5 10% de $C_{18}H_{37}$ (estearilo-oleílo).

trilaurilamina, R_3N , donde R es una mezcla de 88% de -
 $C_{12}H_{26}$; 10% de isómeros $C_{14}H_{29}$; 2% de $C_{10}H_{21}$.

sulfato de di-n-decilamonio, $2 \left[\left[CH_3(CH_2)_9 \right]_2 NH \right]_2 H_2SO_4$.

cloruro de tri-n-octilamonio, $\left[CH_3(CH_2)_7 \right]_3 N - HCl$.

10 cloruro de dimetildioctilamonio, $\left[\left[CH_3(CH_2)_7 \right] (CH_3)_2 N \right]_2 Cl^-$.

sulfato de bis-metiltridodecilamonio, $2 \left[\left[CH_3(CH_2)_{11} \right] NCH_3 \right]_2 SO_4^-$.

15 cloruro de dimetildidodecilamonio, $\left[\left[CH_3(CH_2)_{11} \right]_2 (CH_3)_2 N \right] Cl^-$.

sulfato de tricaprillilamina, $2(R_3N).H_2SO_4$, donde R es una mezcla de C_8H_{17} y $C_{10}H_{21}$, pero predominantemente C_8H_{17} .

bisulfato de tricaprillilamina, $R_3N.HSO_4$, donde R es una mezcla de C_8H_{17} y $C_{10}H_{21}$, pero predominantemente -
20 C_8H_{17} .

Aunque las aminas son capaces de extraer cuando están en forma líquida sin diluir, se prefiere utilizarlas en unión con un diluyente orgánico, para mayor facilidad de manejo y control de la extracción. En general, los
25 diluyentes orgánicos que son adecuados para su uso en la presente invención son disolventes orgánicos en los que las aminas son completamente solubles y que además son - sustancialmente insolubles en agua. Son eficaces una amplia gama de disolventes orgánicos, incluyendo keroseno,
30 esencias minerales, nafta, benceno, xileno, tolueno, ni-

trobenceno, tetracloruro de carbono, cloroformo, tricloroetileno y similares.

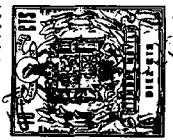
En algunos casos es muy conveniente añadir pequeñas cantidades de aditivos adecuados, para aumentar la solubilidad de los compuestos de amina en ciertos disolventes orgánicos. Los aditivos que han sido especialmente eficaces como agentes solubilizantes son, en general, alcoholes insolubles en agua que sean solubles en el diluyente orgánico, y son preferiblemente alcoholes alifáticos superiores monovalentes que contienen de aproximadamente 6 a aproximadamente 20 átomos de carbono; son especialmente preferidos los alcoholes primarios que contienen no más de 15 átomos de carbono. Por ejemplo, el bisulfato de tricaprililamina, aproximadamente 10% en volumen total, se hace más soluble en keroseno por adición de aproximadamente 5% en volumen total de alcohol n-dodecílico, como aditivo. Los alcoholes adecuados incluyen 1-hexanol, 4-metil-2-pentanol, 2-etil-1-butanol, 2-heptanol, 1-octanol, 2-octanol, 5-etil-2-nonanol, 1-dodecanol, 1-tetradecanol, y similares.

El procedimiento de extracción, así como el procedimiento de separación o eliminación, se puede efectuar en operación discontinua, en cuyo caso puede ser necesario repetir la extracción o separación hasta que se alcance el grado ventajoso deseado de extracción o separación. Sin embargo, el procedimiento se puede efectuar en operación continua, mediante contacto de las diferentes fases en contracorriente, o de cualquier otra manera continua.

Después de que se ha preparado la amina orgánica extractora que contiene el hierro y ácido fosfórico, -



el ácido fosfórico se puede eliminar como cantidades de fosfato, es decir, ya sea como ácido fosfórico y/o como sales de fosfato, así como separar del hierro por separación de las cantidades de fosfato, a partir de la amina extractora, con un disolvente acuoso, en presencia de un agente formador de complejos. Se forman complejos de hierro en la amina extractora, y quedan retenidos allí durante la separación, gracias al agente formador de complejos. Los tales agentes formadores de complejos que son adecuados son, en general, aquellos que forman un complejo de hierro, del que se cree que es un complejo de hierro aniónico, que tiene mayor afinidad para la fase de amina extractora que para la fase de disolvente de separación. En particular, son los agentes formadores de complejos aniónicos de la clase de ligandos de enlace único, tales como los aniones halógeno (fluoruro, cloruro y bromuro) y el anión cianuro, y la clase de ligandos de enlaces múltiples, tales como los ligandos formadores de complejos con enlaces dobles y enlaces triples, así como la clase de ligandos de quelato, es decir, ligandos capaces de formar complejos de hierro a través de dos o más átomos de coordinación. Tales agentes formadores de complejos aniónicos con enlaces múltiples, incluyen los aniones polifosfato, es decir, aniones de polímeros de fosfato, tales como pirofosfato, tripolifosfato, tetrapolifosfato, hexametrafosfato (generalmente una mezcla de polímeros de fosfato que tiene, por término medio, una longitud de cadena de aproximadamente 6 a aproximadamente 60 átomos de fósforo), y similares; aniones del tipo del ácido alcohólico poliamino carboxílico, tal como ácido etilén diamino



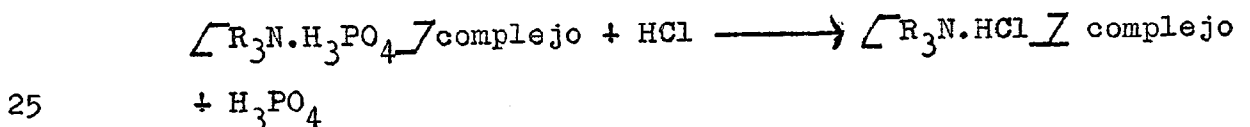
tetraacético, ácido hexametilén diamino tetraacético, y similares; aniones del tipo del ácido amino policarboxílico, tal como ácido nitrilo triacético, ácido nitrilo diacético y similares; aniones de los ácidos alcoholén difosfónicos y de los ácidos alcoholén difosfónicos hidroxisustituidos, tal como ácido metilén difosfónico, ácido etilén difosfónico, ácido 1-hidroxietilidén difosfónico, y similares; aniones de los ácidos amino polialcoholén fosfónicos, tal como amino tri(ácido metilfosfónico), amino di(ácido metilfosfónico), y similares; y aniones de ácidos hidroxicarboxílicos, tal como ácidos láctico, cítrico, tartárico, glucónico, arabónico, galactónico, 2-cetoglucónico, sacárico, múcico, glucoheptónico, y similares. Debido a la relativa baratura, así como a la fácil disponibilidad de los aniones polifosfato, estos son los que se prefieren, prefiriéndose particularmente los aniones pirofosfato y tripolifosfato, especialmente el anión tripolifosfato. Las cantidades adecuadas de los agentes formadores de complejos dependen de, entre otras cosas, el grado de contaminación con hierro del ácido fosfórico, grado deseado de eliminación de hierro, y capacidad del agente formador de complejos para formar complejos de hierro en la fase de amina extractora, y se pueden determinar fácilmente realizando ensayos de distribución en equilibrio con el agente formador de complejos, amina extractora y disolvente de separación concretos que se han de usar.

Además, el agente formador de complejos se puede añadir al ácido fosfórico o a la amina extractora antes de poner en contacto el material extractor con el ácido fosfórico; a la amina extractora, después de haberse -



extraído el hierro y ácido fosfórico en la fase amina;
 y/o al disolvente de separación, antes de la operación
 de separación. Generalmente es conveniente, para simpli-
 ficación del procedimiento, añadir el agente formador de
 5 complejos al disolvente de separación, antes de la opera-
 ción de separación, pero, en cualquier caso, se deben -
 formar los complejos de hierro en la amina extractora,
 mientras se están separando las cantidades de fosfato del
 material extractor.

10 En general, los disolventes de separación ade-
 cuados para su uso son aquellos que son capaces de sepa-
 rar cantidades de fosfato de la amina extractora. En la
 mayoría de los casos se prefieren los disolventes de se-
 paración acuosos, tales como agua y soluciones acuosas bá-
 15 sicas, ácidas o neutras. En algunos casos, el mecanismo
 de la separación parece ser un mecanismo de solubilidad,
 tal como el uso de agua como agente de separación en el
 que el contenido en fosfato es más soluble que en la amina
 extractora; mientras que en otros casos el mecanismo de
 20 la separación parece ser un mecanismo de intercambio de
 anión, tal como el uso de una solución acuosa ácida de -
 ácido clorhídrico, en el que se cree que el mecanismo de
 la separación está representado por la siguiente ecuación:

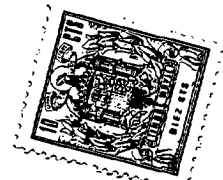


Además, la elección del disolvente de separación
 está determinada en cierto grado por el tipo de las canti-
 dades de fosfato que se desean recuperar en el líquido de
 separación, y, en general, se puede usar una solución acuo-
 30 sa que contenga cualquier fuente de suministro de metal,



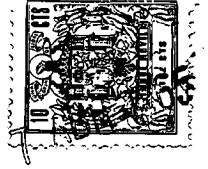
para su uso en la separación de sales de fosfato como cantidades de fosfato, están aquellas fuentes de suministro de metal alcalino, amonio y metal alcalinotérreo que sean capaces de producir, en el disolvente acuoso, el catión deseado de metal alcalino, amonio o metal alcalinotérreo. Tales fuentes de suministro de metal alcalino incluyen las sales, óxidos e hidróxidos tales como Na_2CO_3 , NaHCO_3 , NaCl , NaH_2PO_4 , Na_2HPO_4 , Na_3PO_4 , NaOH , Na_2O , Na_2SO_4 , NaNO_3 , K_2CO_3 , KCl , KNO_3 , KOH , K_2O , Li_2CO_3 , LiCl , LiNO_3 , Li_2SO_4 , y similares, incluyendo mezclas de los mismos. Aunque para la práctica de la presente invención se pueden usar en algunos casos las fuentes de suministro de metal alcalino de cesio y rubidio, dado que son relativamente caras y que no son fácilmente disponibles, no se cree que ofrezcan ventajas para su uso, como las de las fuentes de suministro de metal alcalino anteriores. Además, las tales fuentes de suministro de amonio incluyen NH_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, $(\text{NH}_4)\text{HCO}_3$, $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4Cl y similares, incluyendo mezclas de estos. Además, las fuentes de suministro de metal alcalinotérreo incluyen sales, óxidos e hidróxidos tales como CaCO_3 , CaCl_2 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaO , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, CaH_2PO_4 , MgO , MgCO_3 , MgCl_2 , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, y similares, incluyendo mezclas de los mismos. Aunque para la práctica de la presente invención se pueden usar en algunos casos las fuentes de suministro de metal alcalinotérreo de estroncio y bario, dado que son relativamente caras y que no son fácilmente disponibles, no se cree que ofrezcan ventajas para su uso, como fuentes de suministro de metal alcalinotérreo anteriores. Además, se pueden usar disolventes acuosos de separación que

30



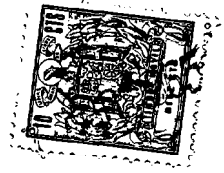
contengan otras sales metálicas, las cuales incluyen hi
dróxido de aluminio y sales de aluminio tales como sul-
fato de aluminio, cloruro de aluminio, nitrato de alumi
nio y similares, así como otras sales de metales pesa-
5 dos. Además, se pueden usar mezclas de todas las anterio
res fuentes de suministro de metal, por ejemplo, una mez
cla de sales de calcio y aluminio, sales de sodio y alu
minio y similares. Para su uso en la separación de ácido
fosfórico como cantidades de fosfato, están los disolven-
10 tes acuosos consistentes esencialmente en agua o una so
lución acuosa ácida de un ácido que sea más fuerte que el
fosfórico, es decir, que tenga un K_a mayor que aproxima
mente 8×10^{-3} , y que incluye ácidos inorgánicos tales co
mo el ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido nítrico y
15 similares. Las cantidades del disolvente de separación
acuoso que son adecuadas dependen de, entre otras cosas,
el grado deseado de eliminación de cantidades de fosfato,
amina y agente formador de complejos particularmente usa
dos y similares y se pueden determinar fácilmente realizan
20 do ensayos de distribución en equilibrio con el disolven
te de separación, amina y agente formador de complejos
concretos que se vayan a usar.

Una forma de realización típica del procedi
miento de la presente invención para separar cantidades
25 de hierro y fosfato de la amina orgánica extractora, es
mediante el uso de un polifosfato, tal como pirofosfato
tetrasódico, pirofosfato tetrapotásico, tripolifosfato
sódico, tripolifosfato potásico y similares, como agente
formador de complejos y de una solución acuosa de hidró
30 xido sódico y/o carbonato sódico como disolvente de sepa



7
5
10
15
20
25
30

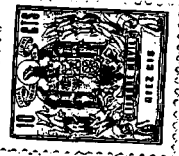
ración. Preferiblemente, la fase de amina extractora que contiene el ácido fosfórico y hierro constituye de aproximadamente 20 a 50% en peso en el diluyente orgánico. En general, el agente formador de complejos se debe usar preferiblemente en cantidades basadas en el grado de hierro presente en el material extractor, en relación en peso entre agente formador de complejos y hierro por lo menos aproximadamente igual a 4:1, y preferiblemente de aproximadamente 8:1 hasta aproximadamente 18:1. Se pueden usar relaciones en peso mayores que 18:1 y tan grandes como 50:1, pero, generalmente, no son convenientes, ya que no parece que tales cantidades aumenten la eficacia para formar complejos del agente formador de complejos. La solución acuosa de hidróxido sódico y/o carbonato sódico debe estar en concentración, en peso, de aproximadamente 5 a aproximadamente 50% y debe contener la cantidad suficiente de sodio para eliminar de aproximadamente 50% hasta tanto como 95% en peso de ácido fosfórico de la amina extractora, basado en la eliminación de las cantidades de fosfato como ortofosfato monosódico. En relación con esto, para obtener los resultados óptimos del procedimiento se prefiere mantener la fase de líquido de separación acuoso en equilibrio con la fase de amina extractora, por debajo de un pH aproximadamente igual a 3, con objeto de ayudar a que el hierro en forma de complejo permanezca en la fase de amina extractora. Aunque las temperaturas se pueden variar, se prefiere que se mantengan durante el procedimiento temperaturas comprendidas entre aproximadamente 25°C y aproximadamente 100°C. Las temperaturas tales como de aproximadamente 30°C a aproximadamente 65°C parecen ayudar al manejo y control de



la fase de amina extractora y, por tanto, se prefieren especialmente.

Después se puede seguir tratando el líquido de separación de fosfato sódico, como es bien conocido en el ramo, para obtener sales de fosfato útiles, tales como fosfatos mon^o, di- y trisódico, pirofosfatos de sodio, tripolifosfatos de sodio, trimetafosfatos de sodio y similares, así como ácido fosfórico, por diversos métodos, tales como tratamiento mediante resinas de intercambio de cationes.

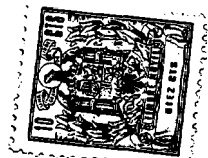
El procedimiento anterior permite también el uso de un método sencillo y ventajoso para separar la amina extractora que contiene el hierro en forma de complejo, con objeto de regenerar la amina extractora así como de recuperar el hierro y el agente formador de complejo, anión polifosfato. Respecto a esto, el agente formador de complejo, anión polifosfato, se puede recircular, si se desea, para seguirlo usando como agente formador de complejo en el disolvente de separación. En general, la amina extractora separada, es decir, la amina extractora que contiene el hierro en forma de complejo, se puede seguir separando con una solución acuosa básica del mismo tipo que se ha descrito anteriormente como adecuado para su uso como disolvente de separación. Esta operación de separación regenera la amina extractora que, si se desea, se puede recircular a la operación de extracción. Por ejemplo, se puede usar como disolvente de separación un hidróxido o carbonato de metal alcalino, preferiblemente hidróxido sódico o carbonato sódico, en solución acuosa de concentración comprendida entre aproximadamente 5 y



aproximadamente 50%. Preferiblemente, en pH de la fase acuosa de líquido de separación, en equilibrio con la fase de amina extractora, se controla aproximadamente entre 4 y 9,5, para obtener los mejores resultados en la regeneración de la amina extractora y para mantener el complejo de hierro en la solución acuosa. El líquido acuoso de separación procedente de la etapa de regeneración de la amina, contiene hierro y agente formador de complejo, anión polifosfato. El hierro se puede eliminar de este líquido de separación por precipitación como hidróxido de hierro, elevando el pH del líquido acuoso de separación hasta aproximadamente de 11 a 12, mediante el uso de una base fuerte tal como un carbonato, fosfato o hidróxido de metal alcalino y, preferiblemente, hidróxido sódico, carbonato sódico o fosfato trisódico. Después de la eliminación del precipitado de hierro, por medios tales como filtración, el filtrado que contiene el agente formador de complejo, anión polifosfato, se puede recircular, si se desea, para su uso en el disolvente acuoso de separación.

Los siguientes ejemplos se presentan para fines de ilustración, utilizándose partes en peso, a no ser que se indique otra cosa.

En los ejemplos se usan, en serie, una etapa de separación y una o dos etapas de lavado, como se indica. En la etapa de separación, los materiales que entran son la amina extractora que contiene ácido fosfórico y hierro, el disolvente de separación acuoso y el disolvente de lavado procedente de la etapa de lavado, mientras que los materiales que salen son la amina extractora separada y el



líquido acuoso de separación. En la etapa de lavado, los materiales que entran son el disolvente de lavado y el líquido de separación precedente de la etapa de separación, mientras que los materiales que salen son el líquido de separación lavado y el disolvente de lavado, que se hace pasar a la etapa de separación. En dos etapas de lavado, la segunda etapa se usa en serie con la primera etapa de lavado, con objeto de lavar más el líquido de separación con el disolvente de lavado.

10

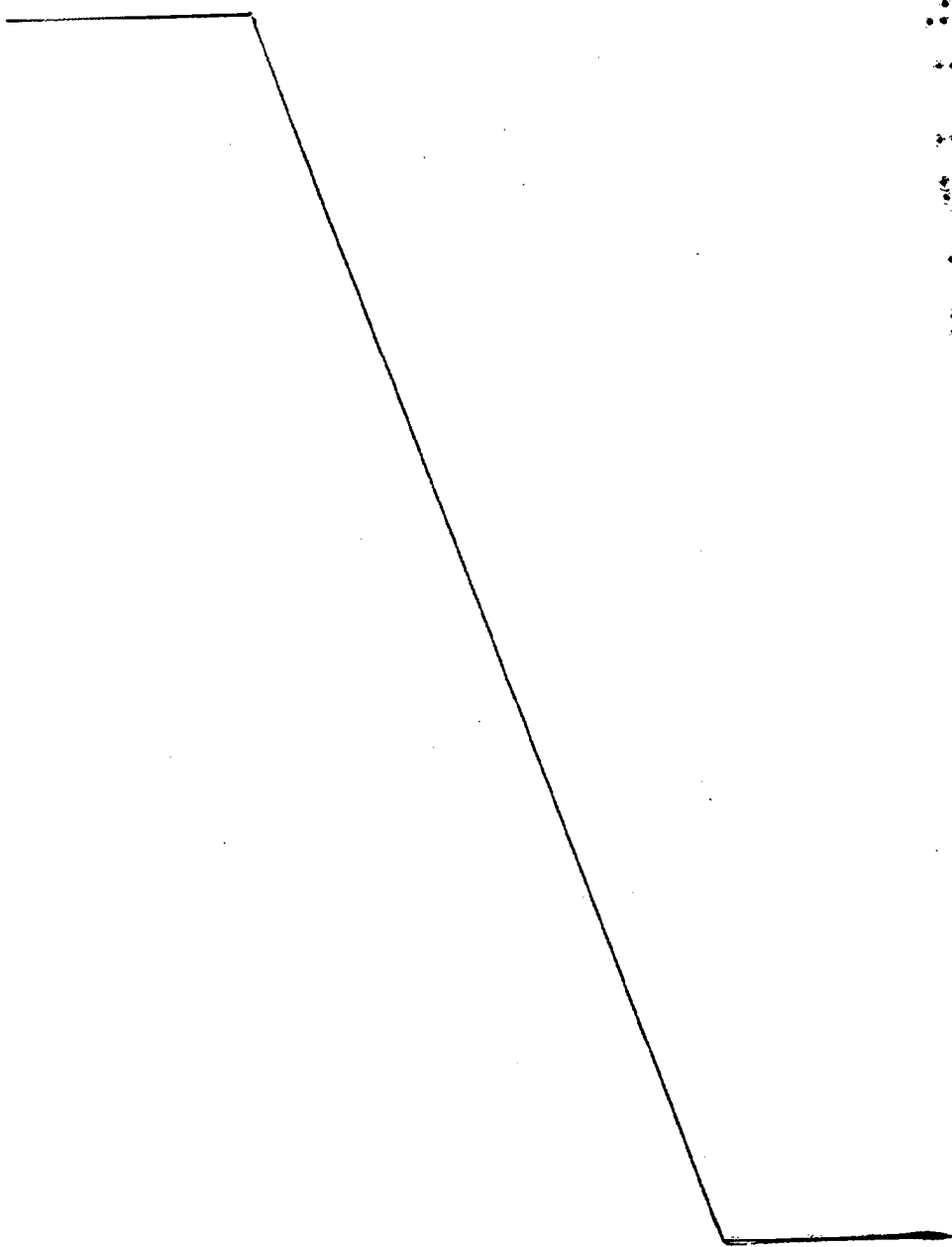
Ejemplo 1

Se separaron, en un procedimiento continuo simulado, de una etapa, diversas aminas extractoras, de aproximadamente 50 ml cada una, y que comprendían aproximadamente 25% en volumen de tricaprililamina en una fracción ligera de petróleo aromático, y que contenían aproximadamente 83,3 g de ácido fosfórico por litro y 2,4 g de hierro por litro, mediante un disolvente de separación que comprendía 20% en peso de solución acuosa de tripolifosfato sódico e hidróxido sódico. La cantidad de sodio presente en el disolvente de separación se hizo variar de la forma indicada, basado en la cantidad teóricamente necesaria para formar fosfato monosódico, y la cantidad de tripolifosfato sódico usada se basó en una relación en peso tripolifosfato sódico/hierro aproximadamente igual a 14. Después se lavó el líquido de separación en una segunda etapa de procedimiento continuo simulado, mediante aproximadamente 10 ml de una amina extractora, que comprendía aproximadamente 25% en volumen de tricaprililamina en una fracción ligera de petróleo aromático. Las extrac

30



5 ciones continuas simuladas se efectuaron a aproximadamen
te 45°C. La tabla siguiente presenta los resultados de
los análisis del líquido de separación lavado y de la ami
na extractora separada, después de haberse efectuado un
número de ciclos suficientes para establecer lo que se -
cree que es la distribución en equilibrio para el siste
ma.



309025



TABLA I

Ciclo nº	Na. % en peso	Líquido de separación		Material extractor separado	
		Cantidad de fosfato, # g/litro	Cantidad de fosfato, # g/litro	Cantidad de fosfato, # g/litro	Cantidad de fosfato, # g/litro
5	70	157,8	3,4	14,5	18,9
	70	156,8	3,4	14,9	18,9
	70	158,8	3,2	14,2	19,0
	80	157,8	5,8	8,7	18,0
	80	156,6	6,8	9,2	17,5
	85	156,3	6,9	6,6	17,5
10	85	157,3	6,8	6,2	17,5
	90	156,8	8,6	3,7	16,6
	90	156,8	---	3,7	---

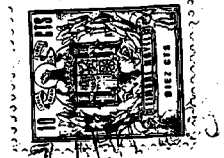
15 # Cantidad de fosfato calculada como H_3PO_4

Cantidad de fosfato calculada como $H_5P_3O_{10}$

Fe calculado como Fe en H_3PO_4 , en ppm

309023

300025



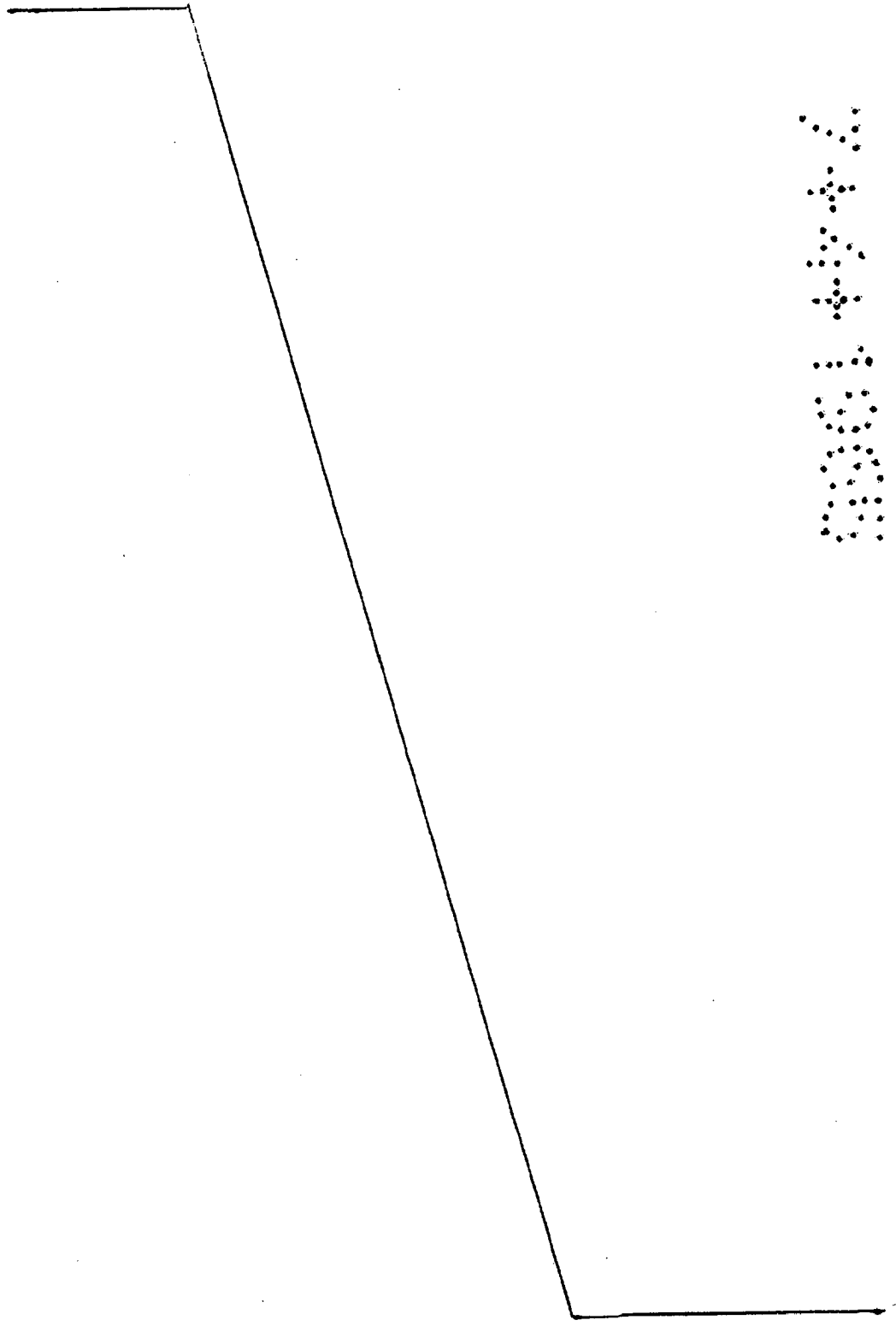
Como se puede observar por la tabla anterior, las cantidades de fosfato separadas de la amina extractora dieron rendimientos desde aproximadamente 79% hasta tan to como 95%, expresados como ácido fosfórico, mientras -
5 que el hierro presente en el líquido de separación dió -
rendimientos desde aproximadamente 10 hasta aproximadamen te 50 ppm, procedente de una amina extractora que conte-
nía 28.000 ppm. Esto ilustra teatralmente la capacidad pa ra conseguir la recuperación de cantidades de fosfato con
10 una reducción substancial del contenido en hierro, en un procedimiento según las enseñanzas de la presente inven-
ción.

Ejemplo 2

15 Se separó continuamente, en mezcladores sedi-
mentadores de una etapa de separación y dos etapas de la vado, una cierta cantidad de una amina extractora que com-
prendía aproximadamente 25% en volumen de tricaprililami na en una fracción ligera de petróleo aromático y que con-
20 tenía aproximadamente 93,84 g de ácido fosfórico por li-
tro, y aproximadamente 1,93 g de hierro por litro. El di-
solvente de separación comprendía una solución acuosa de tripolifosfato sódico e hidróxido sódico. El disolvente
de lavado usado comprendía 25% en volumen de tricaprilila
25 mina en una fracción ligera aromática. Los caudales se -
ajustaron para que proporcionaran el 85% de la cantidad
de sodio teóricamente necesaria para dar fosfato monosó-
dico y una relación en peso tripolifosfato sódico/hierro
aproximadamente igual a 14. Durante la experiencia se -
30 mantuvo la temperatura aproximadamente entre 45 y 50°C.



Un balance de material hecho después de 39 min. de trata-
miento continuo dió los resultados indicados en la tabla
siguiente.



39
min

309025

309025



TABLA II

Corriente	Entrada				Salida					
	Volumen (ml)	H ₃ PO ₄ (g)	H ₅ P ₃ O ₁₀ (g)	Na (g)	Fe (g)	Volumen (ml)	H ₃ PO ₄ (g)	H ₅ P ₃ O ₁₀ (g)	Na (g)	Fe (g)
(1) Base de amina ex tractora que con tiene ácido fos fórico y hierro	786	73,76	0	0	1,517	---	---	---	---	---
(2) Disolvente de la vado (amina)	156	0	0	0	0	---	---	---	---	---
(3) Disolvente total (1 y 2)	942	73,76	0	0	1,517	915	11,19	12,05	0	1,515
(4) Líquido de sepa ración	343	0	14,26	14,30	0	370	62,57	2,21	14,30	,002

309025

309025



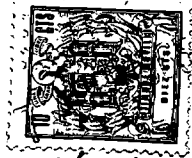
5 Como se puede observar por la tabla anterior, se recuperó aproximadamente el 85% de la cantidad de fosfato, expresado como ácido fosfórico, mientras que el líquido de separación contenía aproximadamente 20 ppm de hierro, lo que ilustra de nuevo, de forma eficaz, las enseñanzas según la presente invención, cuando el procedimiento se realiza en un sistema continuo de separación.

10 La presente solicitud, que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América, con fecha 13 de Febrero de 1.964, bajo el número 344.532, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

15 N O T A

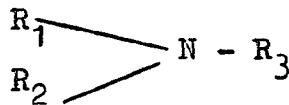
20 Los puntos de invención, propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

- 25 1.- Un procedimiento para separar cantidades de fosfato de una amina orgánica extractora insoluble en agua que contiene ácido fosfórico y hierro, el cual comprende realizar dicha separación con un disolvente acuoso de separación en presencia de un agente formador de complejos de hierro, con lo cual dichas cantidades de fosfato son extraídas en dicho disolvente acuoso y dicho hierro es puesto en forma de complejo con dicho agente formador de complejos y retenido en dicho material a extraer.
- 30



2.- Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que dicha amina extractora contiene un grupo polar terminal que contiene nitrógeno y al menos dos grupos sustituyentes hidrófobos.

5 3.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1 ó 2, en el que dicha amina extractora tiene la fórmula siguiente

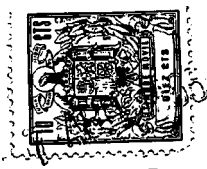


10 en la que R₁ y R₂ son miembros seleccionados de la clase que consiste en grupos hidrocarbonados alifáticos saturados y etilénicamente insaturados que contienen aproximadamente de 7 a 15 átomos de carbono y R₃ es un miembro seleccionado de la clase que consiste en hidrógeno y grupos hidrocarbonados alifáticos saturados y etilénicamente insaturados que contienen de 1 a aproximadamente 18 átomos de carbono.

15 4.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1 ó 2, en el que dicha amina extractora tiene la siguiente fórmula



20 en la que R₁ y R₂ son miembros seleccionados de la clase que consiste en grupos hidrocarbonados alifáticos saturados y etilénicamente insaturados que contienen aproximadamente de 7 a aproximadamente 15 átomos de carbono, R₃ es un miembro seleccionado de la clase que consiste en grupos hidrocarbonados alifáticos saturados y etilénicamente insaturados que contienen de 1 a aproximadamente 18 áto-



mos de carbono, y R_4 es un miembro seleccionado de la clase que consiste en grupos hidrocarbonados alifáticos saturados y etilénicamente insaturados que contienen de 1 a aproximadamente 15 átomos de carbono.

5 5.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1, 2, 3 ó 4, en el que dicho agente formador de complejos es un anión de polifosfato.

10 6.- Un procedimiento según la reivindicación 5, en el que dicho anión de polifosfato es tripolifosfato o pirofosfato y dicha separación es realizada con el pH de la fase acuosa de distribución de equilibrio por debajo aproximadamente de 3.

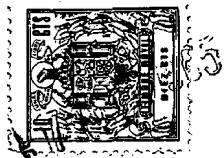
15 7.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que dicho disolvente acuoso de separación es una solución acuosa que contiene fuentes de material seleccionadas del grupo que consiste en metal alcalino, amonio, metal alcalino térreo y sus mezclas, con lo cual dichas cantidades de fosfato son extraídas en dicho disolvente acuoso para formar sales de fosfato.

20

25 8.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que dicho material extractor que contiene ácido fosforico es preparado poniendo en contacto ácido fosfórico que contiene hierro con la amina extractora insoluble en agua en cantidades suficientes para extraer dicho ácido y formar una fase del material extractor insoluble en agua que comprende dicha amina, ácido fosfórico y hierro.

30 9.- Un procedimiento para separar cantidades de fosfato de una amina extractora insoluble en agua que

331022



5 contiene ácido fosfórico y hierro, que comprende separar dicho material extractor con un disolvente acuoso en presencia de un agente formador de complejos de hierro, con lo cual dichas cantidades de fosfato son extraídas en -

10 dicho disolvente acuoso y dicho hierro y dicho agente formador de complejos forman un complejo de hierro y son retenidos en dicho material extractor, regenerar dicha amina extractora extrayendo de ella dicho complejo de hierro mediante la utilización de una solución acuosa básica, precipitar hierro como hidróxido de hierro a un pH de aproximadamente 11 a 12 desde dicha solución acuosa básica, y reciclar dicha solución acuosa básica para utilizarla de nuevo en la separación de dicho material extractor insoluble en agua.

15 10.- Un procedimiento para separar cantidades de fosfato de una amina orgánica extractora insoluble en agua.

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

20 Esta Memoria consta de veintinueve hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid,

P.A. 7 ABR 1965
 Alberto de Elizalde
 Por Poder

300025

RAP. - *M. M.*