

312317



BR. 1965

MEMORIA DESCRIPTIVA

DE

UNA PATENTE DE INVENCION, POR VEINTE AÑOS, EN ESPAÑA  
A FAVOR DE PRODUITS CHIMIQUES POCHEINEY SAINT-GOBAIN,  
DE NACIONALIDAD FRANCESA, RESIDENTE EN PARIS (FRAN-  
CIA), 16, Av. MATIGNON Y U. C. B. (UNION CHIMIQUE-  
CHEMISCHE BEDRIJVEN), DE NACIONALIDAD BELGA, RESIDEN-  
TE EN BRUSELAS (BELGICA), 4, CHAUSSEE DE CHARLEROI,

s o b r e :

PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE COMPOSICIONES A BASE  
DE POLIFOSFATOS MIXTOS DE SODIO Y POTASIO.



312317

La presente invención en la que ha colaborado D. Bernard BIGOT se refiere a un procedimiento de preparación de polifosfatos mixtos de sodio y potasio.

5 Es sabido que las sales de metales alcalinos de aniones polifosfóricos y, en particular, el pirofosfato de sodio  $P_2O_7Na_4$  y el tripolifosfato de sodio  $P_3O_{10}Na_5$  son de utilización industrial corriente, particularmente en la preparación de composiciones lixiviales, complexantes o fer-

10 Aunque las sales de sodio solas sean de una utilización muy corriente, se ha propuesto ya de utilizar sales de sodio y potasio de aniones polifosfóricos cuyas solubilidad en el agua es generalmente mayor que la de los compuestos de sodio correspondientes. Las aplicaciones de  
15 estas sales de sodio y de potasio, son, sin embargo, limitadas, por el hecho de que los métodos conocidos de preparación de estos compuestos son poco ventajosos.

Según uno de estos métodos, ya conocidos, se prepararan ciertos polifosfatos mixtos de sodio y potasio, a partir de una solución acuosa de ácido polifosfórico correspondiente y de compuestos de sodio y potasio tales como los óxidos o los carbonatos. Este método  
20 presenta el inconveniente grave de exigir la utilización de compuestos de potasio particularmente costosos.

25 Según otro método igualmente conocido, se preparan ciertos polifosfatos mixtos de sodio y potasio por medio de cloruro de potasio. El mayor inconveniente de este método reside en la obligación de eliminar totalmente el ión cloro en  
30 el curso de la preparación y de crear medios reaccionales



312317

muy corrosivos.

5 La solicitante ha descubierto ahora un procedimiento particularmente ventajoso de preparación de composiciones a base de polifosfatos mixtos de sodio y potasio, que no entraña la utilización de sustancias muy corrosivas.

10 La presente invención contempla un procedimiento de preparación de composiciones a base de polifosfatos mixtos de sodio y potasio, de fórmula general  $P_xO_{3x+1} (Na,K)_{x+2}$ , siendo x al menos igual a 2, que consiste esencialmente en efectuar la reacción de fosfato natural a base de fosfato de calcio con una solución de ácido fosfórico y un sulfato de metal alcalino, tal como el sulfato de potasio y/o el sulfato de sodio, siendo calculada la cantidad introducida de dicho sulfato alcalino de manera a transformar los iones calcio solubilizables del fosfato natural en sulfato de calcio, en  
15 separar seguidamente las materias sólidas presentes en la papilla obtenida precedentemente, y luego en neutralizar parcialmente el filtrado que resulta por al menos un compuesto de metal alcalino tal como un óxido, un hidróxido, un carbonato, un bicarbonato de sodio y/o de potasio, siendo efectuada  
20 esta neutralización parcial de modo que la proporción de la totalidad de los iones de metales alcalinos a la cantidad de átomos de fósforo presentes en el medio reaccional sea sensiblemente igual a  $\frac{x+2}{2}$ , siendo x tal como se ha definido  
25 anteriormente, en filtrar seguidamente la solución parcialmente neutralizada, y finalmente en tratar el licor filtrado por evaporación del agua y calcinación del residuo en polifosfatos mixtos de sodio y potasio.

30 Se aplica en particular el procedimiento de la invención a la preparación de pirofosfatos mixtos de sodio

312317



y potasio, de la fórmula general  $P_2O_7(Na,K)_4$ , así como a la preparación de tripolifosfatos mixtos de sodio y potasio, de la fórmula general  $P_3O_{10}(Na,K)_5$ .

5 Sin embargo, no se sale del cuadro de la invención preparando, según el procedimiento de la invención polifosfatos mixtos de sodio y potasio más condensados que el tripolifosfato mixto de sodio y potasio, y en particular los tetra- y pentapolifosfatos mixtos de sodio y potasio, así como mezclas de diversos polifosfatos mixtos de sodio y potasio.

10 Preferentemente, se preparan, según la invención polifosfatos mixtos de sodio y de potasio en los que la proporción molecular de los iones potasio al conjunto de los iones de metales alcalinos está comprendida entre 0,3 y 0,7.

15 En el curso de la puesta en práctica del procedimiento de la invención, es ventajoso hacer reaccionar preferentemente el fosfato natural y la solución de ácido fosfórico con sulfato de potasio.

20 Se pueden realizar las diferentes operaciones sucesivas del procedimiento de la invención, así como el procedimiento considerado en su conjunto, en continuo o en discontinuo. Preferentemente, sin embargo, se realiza el procedimiento de la invención en continuo en el curso de todas las fases de la preparación.

25 A continuación damos la descripción de un modo preferente enteramente continuo, de puesta en práctica del procedimiento de la invención en cinco fases principales:

- se realiza la primera fase del procedimiento en una cuba provista de un dispositivo de agitación, en la que se introduce en continuo:

30 a) una solución de ácido fosfórico que contiene, preferentemente, del 25 al 32% de  $P_2O_5$  en peso con relación



312317

a la solución.

b) sulfato de potasio preferentemente dividido bajo forma de gránulos de dimensiones inferiores a 1 mm.

5 c) y mineral fosfatado, a base de fosfato de calcio, molido preferentemente.

En esta operación, se introduce una cantidad total de iones potasio tal que la proporción molecular  $\frac{K_2O}{P_2O_5}$  permanece inferior a 0,5.

10 Como se ha indicado ya, la cantidad de iones calcio solubilizables utilizada se calcula de manera a transformar los iones sulfato presentes en el medio reaccional en sulfato de calcio.

15 La duración media de permanencia de los reactivos en esta primera fase, está generalmente comprendida entre 2 y 6h, para una temperatura del medio reaccional comprendida entre 35 y 55°C. Preferentemente, se opera en las proximidades de 50°C y la duración media de permanencia de los reactivos es entonces próximas a 5 horas.

20 - se trata, en el curso de la segunda fase, la papilla extraída en continuo de la cuba precedente, de manera a separar de ella las materias sólidas.

25 Se realiza esta separación sobre un filtro continuo bajo vacío, tal como un filtro de banda o tambor; se lava la torta con agua y se añade el licor de lavado que resulta del filtrado principal.

30 - En el curso de la tercera fase, se dirigen en continuo los licores claros que vienen del filtro hacia una cuba provista de un dispositivo de agitación en el que se introducen, igualmente en continuo, compuestos de sodio y de potasio, tales como óxidos, hidróxidos, carbonatos o bicar-



312317

bonatos de dichos metales alcalinos. Se añaden estos compuestos de sodio y potasio de manera que, en el medio reaccional, la proporción molecular  $\frac{Na + K}{p}$  sea sensiblemente igual  $\frac{x + 2}{x}$ , siendo  $x$  el índice afectado al fosfato en la fórmula  $P_xO_{3x+1} (Na, K)_{x+2}$  del polidifosfato considerado manteniendo sin embargo una proporción molecular  $\frac{K}{Na + K}$  comprendida entre 0,5 y 0,7.

Así para la preparación de un pirofosfato mixto de sodio y potasio  $P_2O_7(Na, K)_4$ , se realiza, en el medio reaccional, una proporción molecular  $\frac{Na + K}{p}$  sensiblemente igual a 2 y para la preparación de un tripolifosfato mixto de sodio y potasio  $P_3O_{10}(Na, K)_5$  una proporción molecular  $\frac{Na + K}{p}$  sensiblemente igual a 5/3.

Durante esta operación, la temperatura es generalmente comprendida entre 50 y 100°C, para duraciones medias de permanencia generalmente comprendidas entre 30 minutos y 2 horas. Preferentemente, se opera en las proximidades de 70°C, la duración media de permanencia siendo entonces próxima a 45 minutos.

Se puede ventajosamente realizar esta tercera fase del procedimiento en dos etapas continuas; introduciendo las sustancias alcalinas de modo a obtener en principio una proporción molecular:  $\frac{\text{metal alcalino}}{p}$  comprendida entre 1 y 1,20 y luego, ajustando, por medio de una nueva aportación de sustancias alcalinas, la proporción molecular:  $\frac{\text{metal alcalino}}{p}$ , a las cercanías de  $\frac{x + 2}{x}$ .

- En el curso de la cuarta fase, se filtra en continuo la solución que resulta de la tercera fase, se lava la torta de filtración con agua y se devuelve al ciclo el licor de lavado con la solución que resulta de la primera filtración.

- En el curso de la quinta fase, se trata el líquido que resulta de la cuarta fase por evaporación del agua y calcinación de las sales en polifosfatos mixtos de sodio y potasio.

Preferentemente, se realiza esta operación con devo-

312317



lución al ciclo del producto terminado en la fase de calcina-  
ción de la manera siguiente:

5 Se evapora en un primer periodo, el licor que re-  
sulta de la tercera fase, en un evaporador de varios efectos  
hasta obtener una concentración en sales generalmente compren-  
dida entre el 48 y el 55%, y preferentemente próxima al 52%.  
En un segundo período, se mezcla esta solución concentrada con  
polifosfato mixto de sodio y potasio del mismo tipo y se tra-  
ta la mezcla en un calcinador, en el que se opera el secado y  
10 la calcinación de las sales en polifosfatos mixtos de sodio  
y potasio. Se mantiene, durante la operación de calcinación  
una temperatura generalmente comprendida entre 250 y 500°C  
y preferentemente próxima a 300°C, siendo la duración del tra-  
tamiento próxima a una hora.

15 No se saldrá sin embargo del cuadro de la invención  
utilizando esta quinta fase del procedimiento de cualquier  
otra manera conocida. Así, es posible, en particular, evaporar  
en seco la solución parcialmente concentrada al 48-55% de sa-  
les, por ejemplo en un atomizador, y luego calcinar el resi-  
duo en un calcinador, eventualmente después de rehumidifica-  
ción del producto seco atomizado.  
20

No se saldrá del cuadro de la invención tampoco uti-  
lizando, después de la concentración de los licores, un trata-  
miento de depuración tal como una filtración, destinada a eli-  
minar los últimos vestigios de impurezas sólidas precipitadas  
25 en el curso de la concentración.

Bien entendido que los polifosfatos mixtos de sodio  
y potasio, preparados según el procedimiento de la invención,  
pueden ser sometidos a tratamientos complementarios, tales co-  
mo un molido, eventualmente emparejado con una selección gra-  
30



312317

mulométrica.

5 Según una variante de realización del procedimiento de la invención, se realiza la primera fase de dicho procedimiento por medio de una solución de ácido fosfórico no depurado, que resulta, en particular, de una preparación de ácido fosforico por vía húmeda. Cuando, por ejemplo, se utiliza según esta variante, una solución de ácido fosfórico no desfluorado, se forma, en el curso de la primera fase de realización del procedimiento, un precipitado que contiene fluosilicatos de metales alcalinos, que se separa del licor, conjuntamente con el sulfato de calcio, en el curso de la segunda fase de realización del procedimiento. Es entonces ventajoso, en el curso de la primera fase, introducir inmediatamente en el medio reaccional, una cantidad de sulfato de sodio suficientemente para provocar la precipitación del fluor presente y luego, después de la separación del fluosilicato de sodio formado, continuar la operación con sulfato de potasio.

10

15

Según otra variante de realización del procedimiento de la invención, es posible completar el eliminante o los iones sulfato presentes en solución en el licor resultante de la segunda fase de realización, por adición, en cantidades calculadas, de una sal de bario, tal como el carbonato de bario y separar el sulfato de bario precipitado bien separadamente, o bien en el curso de la filtración que constituye la cuarta fase.

20

25

El procedimiento de la invención posee, con relación a la técnica anterior, varias ventajas importantes: permite la utilización de materias primas particularmente ventajosas tales como fosfato natural, sulfato de potasio, así como eventualmente soluciones de ácido fosforico diluidas y no depuradas. La realización del procedimiento es igualmente ventajosa por el

30



R. 1965

312317

5 hecho que puede ser enteramente continua y no presenta problemas particulares ni de limpieza ni de corrosión. Los productos obtenidos son igualmente ventajosos porque son poco higroscópicos y son fácilmente puestos en solución. Las soluciones obtenidas son particularmente estables y la solubilidad acrecentada de estas sales permite ensanchar su campo de utilización, particularmente en las composiciones lixiviales y complexantes.

10 A continuación se citan, a título puramente ilustrativo y no limitativo, cinco ejemplos de realización del procedimiento de la invención.

EJEMPLO I

15 Este ejemplo se refiere a una preparación, en continuo, de un tripolifosfato mixto de sodio y potasio que corresponde sensiblemente a la fórmula  $P_3O_{10}Na_{3,5}K_{1,5}$ .

20 Se introduce, en una cuba de 60 m<sup>3</sup> que lleva un dispositivo agitador, 10 m<sup>3</sup>/h de una solución de ácido fosfórico desfluorado al 30% en peso de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 2 toneladas/hora de mineral de fosfato "Marruecos 75" molido y 3 toneladas/hora de sulfato anhídrido de potasio. Se mantiene este medio reaccional en las proximidades de 50°C, por medio de barboteo de aire.

Se toma de la cuba, en continuo, una fracción del medio reaccional que corresponde sensiblemente en peso, a las primeras materias introducidas.

25 Se filtra la papilla tomada sobre un filtro continuo bajo vacío, de tambor; se lava con un poco de agua la torta de materias filtradas, constituida principalmente por sulfato de calcio.

30 Se introduce, en continuo, el filtrado resultante así como el licor de lavado en una cuba de 10 m<sup>3</sup>. Se introduce igualmente en esta cuba 1,65 t/hora de carbonato anhídrido de sodio. Se mantiene el medio reaccional, en el que la proporción

312317



1965

$\frac{K+Na}{P}$  es próxima a 1, en las proximidades de 70°C por medio de un serpentín calentado con vapor. La papilla producida se desliza por desbordamiento en una segunda cuba de 10 m<sup>3</sup>, igualmente mantenida a 70°C, en la que se introducen 2,25 t/hora de carbonato de sodio anhidro.

Se trata la nueva papilla obtenida, que se desliza por desbordamiento, en un filtro continuo que funciona bajo vacío, de manera a separar de ella las impurezas sólidas que provienen principalmente del mineral de fosfato (compuestos de calcio, hierro, aluminio y magnesio). Se lava la torta de filtración con agua, y se envían los licores de lavado a la primera cuba de 10 m<sup>3</sup>.

Se evapora seguidamente el filtrado resultante de la filtración precedente hasta un porcentaje en sales del 52% en peso.

Se mezcla la solución así concentrada con alrededor de seis partes de producto terminado devuelto al ciclo, y se calcina la papilla así preparada en un calcinador del tipo tubo giratorio con calentamiento directo, siendo la temperatura del producto al término de la calcinación de alrededor de 500°C.

Se toman unas 8 t/hora de polifosfato así calcinado que, después de refrigeración y molido, constituyen la fabricación y se devuelve al ciclo el resto del polifosfato calcinado al principio de la calcinación.

#### EJEMPLO 2

Este ejemplo se refiere a una preparación en continuo de un tripolifosfato mixto de sodio y potasio que corresponde sensiblemente a la fórmula  $P_3O_{10}Na_{2,5}K_{2,5}$ .

Se opera en las mismas condiciones generales que en el ejemplo 1, con la diferencia sin embargo de que se realiza

312317



PR. 1965

la primera etapa de la neutralización parcial en la primera cuba de 10 m<sup>3</sup> con 1,40 t/hora de carbonato anhidrido de potasio y con 0,50 t/hora de carbonato anhidro de sodio (en lugar de 1,65 t/hora de carbonato anhidro de sodio).

5 Se obtienen así unas 8,25 t/hora de tripolifosfato mixto de sodio y potasio, de riqueza molecular en sodio y potasio sensiblemente igual.

EJEMPLO 3

10 Este ejemplo se refiere a una preparación, en continuo, de un tripolifosfato mixto de sodio y potasio correspondiente sensiblemente a la fórmula  $P_3O_{10}Na_{1,5}K_{3,5}$ .

15 Se opera, en las mismas condiciones generales que en el ejemplo 1, con la diferencia sin embargo de que se realiza la primera etapa de la neutralización parcial en la primera cuba de 10 m<sup>3</sup> por 2,2 t/hora de carbonato anhidro de potasio y la segunda etapa en la segunda cuba de 10 m<sup>3</sup> con 0,65 t/hora de carbonato anhidro de potasio y con 1,7 t/hora de carbonato anhidro de sodio (en lugar respectivamente de 1,65 t/hora y 2,25 t/hora de carbonato anhidro de sodio).

20 Se obtienen alrededor de 8,5 t/hora de tripolifosfato mixto de sodio y potasio que corresponden sensiblemente a la fórmula  $P_3O_{10}Na_{1,5}K_{3,5}$ .

EJEMPLO 4

25 Este ejemplo se refiere a una preparación en continuo de pirofosfato mixto de sodio y potasio que corresponde sensiblemente a la fórmula  $P_2O_7Na_2K_2$ .

30 Se opera en las mismas condiciones generales que en el ejemplo 1, con la diferencia sin embargo de que se realiza la primera etapa de la neutralización parcial en la primera cuba de 10 m<sup>3</sup> con 3,5 t/hora de lejía de potasa al 50% de KOH



1965

312317

en peso y la segunda etapa en la segunda cuba de 10 m<sup>3</sup> por 5 toneladas/hora de lejía de sosa al 50% de NaOH en peso en lugar respectivamente de 1,65 t/hora y de 2,25 t/hora de carbonato anhidro de sodio.

5 Se obtienen así 9 t/hora de pirofosfato mixto de sodio y potasio que corresponde sensiblemente a la fórmula  $P_2O_7Na_2K_2$ .

EJEMPLO 5

10 Este ejemplo se refiere a una preparación, por operaciones discontinuas, de un tripolifosfato mixto de sodio y potasio, que corresponde sensiblemente a la fórmula  $P_3O_{10}Na_{2,5}K_{2,5}$ .

15 Se introduce, en una cuba agitada de 150 m<sup>3</sup>, 120 m<sup>3</sup> de una solución de ácido fosfórico desfluorado al 30% en peso de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> a la temperatura de 50°C. Se añaden en una hora, 8 toneladas de mineral de fosfato "Marruecos 75" molido, y luego en la hora siguiente, 10 toneladas de sulfato anhidro de potasa. Después de 6 horas de reacción, se filtra la papilla resultante en una batería de filtros prensa y se dirige el filtrado y el licor de lavado hacia un depósito de almacenado. 20 Se efectúan sucesivamente dos de estas operaciones por jornada.

25 Se toma seguidamente alrededor de la tercera parte del licor preparado en el curso de la operación precedente y se introduce en una cuba de 70 m<sup>3</sup>; se añaden sucesivamente 10,5 toneladas de carbonato de potasio y 10 toneladas de carbonato de sodio. Se calienta progresivamente el medio reaccional a 70°C, y luego hasta ebullición al término de la operación, por medio de un serpentín recorrido por el vapor.

30 Se filtra la papilla resultante en una batería de

312317



Div. 1500

filtros-prensa. La operación dura unas 4 horas en total y se efectúan 6 operaciones de este tipo diarias.

5 Se concentra el licor filtrado hasta obtener un licor al 50% de sales en peso. Después de una depuración en un filtro-prensa y un almacenado intermedio del nuevo filtrado, se evapora en seco el licor en un atomizador. Se trata seguidamente el producto sólido obtenido en un calcinador de sole-  
ras, calentado a 400°C.

10 Se produce así como media 180 t/día de un tripoli-fosfato mixto de sodio y potasio que corresponde sensiblemente a la fórmula  $P_3O_{10}Na_{2,5}K_{2,5}$ .

N O T A

En resumen, esta patente de invención recaerá sobre las siguientes reivindicaciones:

15 1ª.- Procedimiento de preparación de composiciones a base de polifosfatos mixtos de sodio y potasio, caracterizado porque consiste esencialmente en efectuar la reacción de fosfato natural a base de fosfato de calcio con una solución  
20 de ácido fosfórico y un sulfato de metal alcalino, tal como sulfato de potasio y/o sulfato de sodio, siendo la cantidad introducida de dicho sulfato alcalino calculada de manera a transformar los iones calcio solubilizables del fosfato natu-  
25 ral en sulfato de calcio, en separar seguidamente las materias sólidas presentes en la papilla obtenida precedentemente, y luego en neutralizar parcialmente el filtrado resultante con  
al menos un compuesto de metal alcalino tal como un óxido, un hidróxido, un carbonato, un bicarbonato de sodio y/o potasio, siendo esta neutralización parcial efectuada de modo que la  
30 proporción de la totalidad de los iones de metales alcalinos a la cantidad de átomos de fosforo presentes en el medio reaccio-



1965

5           nal sea sensiblemente igual a  $\frac{x+2}{x}$ , siendo x al menos  
igual a 2, en filtrar seguidamente la solución parcialmente  
neutralizada, y luego finalmente tratar el licor filtrado por  
evaporación del agua y calcinación del residuo en polifosfatos  
mixtos de sodio y potasio.

2ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª, ca-  
racterizado porque se hace reaccionar preferentemente el fos-  
fato natural y la solución de ácido fosfórico con sulfato de  
potasio.

10           3ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª, ca-  
racterizado porque se hace reaccionar el fosfato natural y el  
sulfato de metal alcalino con una solución de ácido fosfórico  
no depurado que resulta en particular de una preparación de  
ácido fosfórico por vía húmeda.

15           4ª.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1ª a  
3ª, caracterizado porque el mismo se realiza en continuo en el  
curso de todas las fases de la preparación.

20           5ª.- PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE COMPOSICIONES  
A BASE DE POLIFOSFATOS MIXTOS DE SODIO Y POTASIO, según queda  
descrito y reivindicado en la precedente memoria y nota reivin-  
dicatoria, que constan de 14 páginas mecanografiadas.

Madrid, 27 ABR. 1965

PRODUITS CHIMIQUES PECHINEY SAINT-GOBAIN  
y  
U.C.B. UNION CHIMIQUE- CHEMISCHE BEDRIJVEN