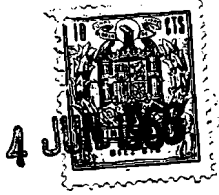


P.- 31.600

Nº 71287
U.S. Serial Nº 442.801
Case M 1360



324623

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 24 de Marzo de 1.966, con el número 324.623

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 PURIFICAR ACIDO FOSFORICO CON RESPECTO A IMPUREZAS DE HIERRO"

=====

La presente invención se refiere a un procedimiento para purificar ácido fosfórico, respecto a impurezas de hierro, y, más en particular, a un procedimiento para separar el ácido fosfórico de las impurezas de hierro trivalente contenidas en dicho ácido, así como para obtener cantidades de fosfato, purificadas respecto a impurezas de hierro.

324623

4 JUN 1966



Es bien sabido que el ácido fosfórico producido por el muy usado método comercial en húmedo contiene impurezas tales como silicio, calcio, arsénico, hierro, fluoruro, aluminio, cromo, vanadio, plomo y similares, que a menudo requieren ser separadas del ácido fosfórico húmedo, en cierto grado, antes del uso a que se destina. Por ejemplo, tal ácido fosfórico requiere algún grado de purificación, respecto al hierro presente en el ácido esencialmente como impurezas de hierro trivalente, cuando el ácido, o sus sales y derivados, se destinan a ser usados en productos químicos para alimentos, productos químicos puros, composiciones detergentes, y similares. Algunas aminas orgánicas son útiles como agentes de extracción, para purificar el ácido fosfórico extrayendo el ácido fosfórico de los contaminantes metálicos y/o catiónicos tales como aluminio, cromo, vanadio, plomo y similares. Sin embargo, en algunos casos, el hierro trivalente parece ser extraído en grado objetable con el ácido fosfórico, en la fase de amina orgánica extractora. Esto hace que las cantidades de fosfato obtenidas al someter a separación la amina orgánica extractora, contengan impurezas de hierro. Por tanto, como se puede apreciar, un método para separar ácido fosfórico de las impurezas de hierro trivalente contenidas en dicho ácido, utilizando una amina orgánica como agente de extracción, representaría un avance en esta técnica.

Por tanto, un objeto de la invención es proporcionar un procedimiento perfeccionado para purificar ácido fosfórico, respecto a impurezas de hierro.

Otro objeto de la invención es proporcionar, en

324623



una realización preferida, un procedimiento para purificar ácido fosfórico, respecto a impurezas de hierro, que permitiría su uso, así como el de sus sales y derivados, en productos químicos para alimentos, productos químicos puros, composiciones detergentes, y similares.

5

Estos y otros objetos serán evidentes por la siguiente descripción detallada.

La invención, en general, se refiere a un procedimiento para purificar ácido fosfórico, respecto a impurezas de hierro trivalente, que comprende reducir las impurezas de hierro trivalente al estado divalente de oxidación, y extraer el ácido fosfórico de las impurezas de hierro reducidas, usando como agente de extracción una amina orgánica insoluble en agua. Además, si se desea, de la amina orgánica cargada, usada como agente de extracción, se pueden recuperar cantidades de fosfato aún más purificadas respecto a impurezas de hierro, sometiendo a separación dicho agente de extracción, en presencia de un agente formador de complejos con el hierro. Todo lo anterior será discutido de forma más completa más adelante.

10

15

20

Aunque la siguiente descripción se refiere primordialmente a la purificación de ácido fosfórico húmedo, se ha de observar que la presente invención es capaz de purificar, en general, cualquier ácido fosfórico que contenga impurezas de hierro trivalente; sin embargo, es especialmente adaptable para el ácido fosfórico húmedo. Tal como aquí se usa, ácido fosfórico "húmedo" significa ácido fosfórico producido por el método en húmedo, que esencialmente implica la acidulación de mineral de fosfato, usando ácidos tales como ácido sulfúrico, ácido clorhídrico

25

30

324623



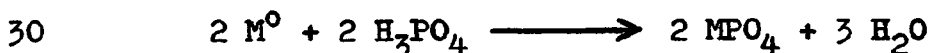
co y similares. Desde luego, la materia prima, mineral de fosfato, puede variar según, entre otras cosas, el lugar de donde se extrae, y se obtiene generalmente de depósitos tales como los situados en Florida y en los estados del oeste, tal como Idaho. Aunque los métodos de extracción de la presente invención no parecen depender de la concentración del ácido fosfórico húmero, se prefiere, sin embargo, que el ácido esté concentrado, es decir, con tenga menos de aproximadamente 80% en peso de agua; prefiriéndose especialmente el ácido que contiene de 10 a aproximadamente 70% en peso de agua.

En general, es adecuado cualquier método que pueda reducir a las impurezas de hierro trivalente contenidas en el ácido fosfórico, al estado divalente de oxidación, y, en particular, se pueden incluir métodos tales como el uso de agentes reductores y/o de reducción electrolítica.

Los agentes reductores adecuados para su uso en el procedimiento de la presente invención son aquellos que, en general, son capaces de reducir a las impurezas de hierro trivalente, en un medio de ácido fosfórico, al estado divalente de oxidación. En particular, son los agentes reductores que tienen un potencial normal de oxidación mayor (más positivo) que el de la oxidación de Fe^{++} a Fe^{+++} , es decir:



y que no reaccionan en grado perjudicial con el ácido fosfórico, liberando hidrógeno, es decir, por ejemplo:



324623



donde M es un metal que tiene un estado estable trivalente de oxidación en un medio de ácido fosfórico, y que no reaccionan con el ácido fosfórico y/o cualquier impureza contenida en él, interfiriendo así, por ejemplo por precipitación, con su capacidad reductora.

Los agentes reductores adecuados pueden ser agentes reductores metálicos o no metálicos. Entre tales agentes reductores metálicos se incluyen el litio, potasio, rubidio, cesio, calcio, sodio, cerio, magnesio, aluminio, vanadio, cromo, hierro, cobalto, estaño, cobre, níquel y similares, prefiriéndose el magnesio, aluminio, cobre y hierro, y prefiriéndose especialmente el hierro. Además, entre los agentes reductores no metálicos se incluyen el hidrógeno gaseoso, ácido fórmico, formaldehído, ácido sulfuroso, ácido nitroso, alcohol metílico, cianuro de hidrógeno, yodo, hidruros de boro, y similares.

Respecto a la reducción electrolítica, se puede usar cualquier aparato usual de electrolisis que, en general, incluye un recipiente adecuado para contener el ácido fosfórico húmedo, un par de electrodos (cátodo y ánodo) que se situan en el ácido fosfórico húmedo, estando preferiblemente el cátodo y el ánodo separados entre sí por una distancia adecuada, y una fuente de tensión de corriente continua (batería) conectada en serie con el cátodo y el ánodo, mediante conducciones eléctricas adecuadas, generando la batería un potencial eléctrico entre cátodo y ánodo. Los electrodos son generalmente de platino, aunque en algunos casos se pueden emplear otros metales. La batería puede ser de cualquier tamaño usual, capaz de generar el potencial eléctrico necesario para efectuar las reac-

324623



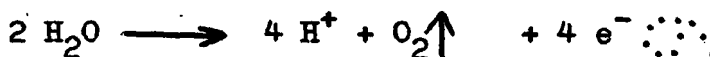
ciones en los electrodos. En la Patente U.S. 2.288.752 se describe otro tipo de aparato de electrolisis que se puede usar.

Las reacciones en el cátodo y el ánodo pueden ser escritas sustancialmente como sigue:

(1) Reacción en el cátodo

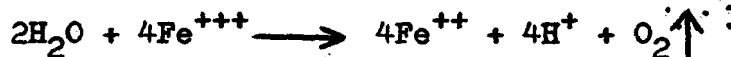


(2) Reacción en el ánodo:

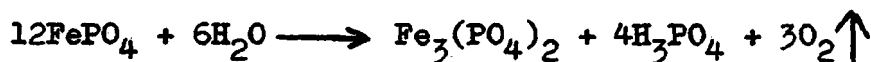


La reacción global que tiene lugar en la célula electrolítica se puede escribir en forma iónica o en forma molecular, de la siguiente forma:

(1) Forma iónica



(2) Forma molecular:



A menudo es ventajoso que el ánodo esté provisto de una membrana o taza porosa que le rodee, para hacer mínima la posibilidad de que el producto formado en el ánodo (O_2) oxide al producto formado en el cátodo (Fe^{++}) devolviéndolo a su estado original (Fe^{+++}).

En general, generalmente se desea reducir al estado divalente sustancialmente todo el hierro presente en el ácido fosfórico como impurezas de hierro trivalente, es decir, cantidades de impurezas de hierro trivalente mayores de aproximadamente el 50% en peso sobre el to-

324623



tal de impurezas de hierro trivalente contenido en el ácido fosfórico. Cuando se usan agentes reductores, la reducción se puede efectuar poniendo en contacto el ácido fosfórico húmedo con el agente reductor, durante un período de tiempo suficiente para reducir a las impurezas de hierro trivalente al estado divalente de oxidación. Generalmente, las cantidades de agente reductor, particularmente agentes reductores metálicos (por ejemplo hierro y similares), son suficientes cuando se usan en cantidades aproximadamente estequiométricas, aunque se prefieren cantidades mayores que las estequiométricas, aproximadamente de 10 a 1000%, aunque si se desea se pueden usar cantidades mayores del 1000%.

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 deseadas sales insolubles en agua, y especialmente los compuestos de monoamina orgánicos. En particular, son adecuados para su uso los compuestos de amina orgánicos que contienen un grupo terminal polar que contiene nitrógeno, y al menos 2 grupos sustituyentes hidrófugos, tal como aquellos compuestos derivados de ácidos grasos de diferentes pesos moleculares y diferentes grados de saturación. Pueden ser aminas adecuadas las aminas secundarias o terciarias, así como los compuestos de amonio cuaternario. Son muy adecuadas para su uso en la presente invención aquellas aminas alifáticas secundarias y terciarias que tienen 2 grupos sustituyentes, cada uno de los cuales contiene de aproximadamente 7 a aproximadamente 15 átomos de carbono, e incluyendo estructuras de cadena ramificada así como estruc

324623



turas de cadena recta. Son adecuadas las mezclas de aminas, cuando contienen predominantemente las estructuras anteriores. 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 indeseable tendencia a precipitar como sales de amina, cuando están en contacto con ácido fosfórico húmedo. Las aminas alifáticas secundarias o terciarias que contienen menos de aproximadamente 7 átomos de carbono en cada uno de al menos 2 grupos sustituyentes, presentan la indeseable 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 al menos 2 grupos sustituyentes, presentan la indeseable tendencia a formar sales que son relativamente insolubles en la fase del agente extractor. Además, las aminas aromáticas, ya sean primarias, secundarias o terciarias, son menos adecuadas, ya que presentan tendencias indeseables tales como solubilidades de sal relativamente pobres, y capacidades de extracción relativamente pobres.

Se debe observar también que las bases de amonio cuaternario son adecuadas para su uso como agente de extracción en la presente invención. En general, todo lo que antecede en relación con las aminas terciarias es aplicable a las bases de amonio cuaternario. El cuarto grupo sustituyente alifático unido al nitrógeno puede contener cualquier número de átomos de carbono, pero preferi

324623

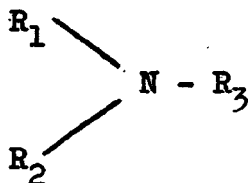


blemente no debe contener más de aproximadamente 15 átomos de carbono.

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

Las aminas preferidas útiles como agentes de extracción son aminas hidrocarbonadas de cadena larga, de la siguiente fórmula:

(1)



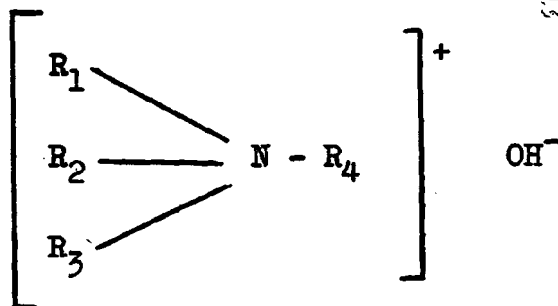
donde R_1 y R_2 son miembros elegidos de la clase consistente en grupos hidrocarbonados alifáticos saturados y etilénicamente insaturados, que contienen de aproximadamente 7 a aproximadamente 15 átomos de carbono, y R_3 es un miembro elegido de la clase consistente en hidrógeno y grupos hidrocarbonados alifáticos saturados y etilénicamente insaturados, que contienen de 1 a aproximadamente 18 átomos de carbono.

Los compuestos de amonio cuaternario preferidos, útiles como agentes de extracción, son los compuestos hidrocarbonados de amonio cuaternario, de cadena larga, que tienen la siguiente fórmula:

324623



(2)



5

donde R_1 y R_2 son miembros elegidos 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 elegido de la clase que consta de grupos hidrocarbonados alifáticos saturados y etilénicamente insaturados, que contienen de 1 a aproximadamente 18 átomos de carbono, y R_4 es un miembro elegido de la clase que consta de grupos hidrocarbonados alifáticos saturados y etilénicamente insaturados, que contienen de 1 a aproximadamente 15 átomos de carbono.

Además, se ha de observar que las sales de las anteriores aminas y compuestos de amonio se pueden usar en la presente invención como aminas usadas como agente de extracción. En general, la amina y las sales de 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 tienen 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 disociación de un electrolito ácido, a temperatura ambiente, es decir, 25°C, y es igual al producto de

30



las actividades de cada uno de los iones producidos en la disociación (si se produce más de un ión de una clase dada, 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 son compuestos representativos de las aminas usadas como agente de extracción en la presente invención: di-n-decilamina, $\left[\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_9 \right]_2 \text{NH}$; tri-n-octilamina, $\left[\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_7 \right]_3 \text{N}$; hidróxido de metiltrioctilamonio, $\left[\left[\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_7 \right]_3 - (\text{CH}_3) \text{N} \right]^+ \text{OH}^-$; metiltriocetilamina, $\left[\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_7 \right]_2 - (\text{CH}_3) \text{N}$; hidróxido de dimetildioctilamonio, $\left[\left[\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_7 \right] - (\text{CH}_3)_2 \text{N} \right]^+ \text{OH}^-$; di-n-dodecilamina, $\left[\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_{11} \right]_2 \text{NH}$; tri-n-dodecilamina, $\left[\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_{11} \right]_3 \text{N}$; hidróxido de dimetildidodecilamonio, $\left[\left[\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_{11} \right]_2 - (\text{CH}_3)_2 \text{N} \right]^+ \text{OH}^-$; tricaprililamina, $\text{R}_3 \text{N}$, donde R es una mezcla de C_8H_{17} y $\text{C}_{10}\text{H}_{21}$, pero predominantemente C_8H_{17} ; triisooctilamina, $\left[\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_7 \right]_3 \text{N}$, donde los grupos C_8H_{17} comprenden isómeros mixtos; N,N-didodecenil-N-n-butilamina, $(\text{C}_4\text{H}_9) (\text{C}_{12}\text{H}_{23})_2 \text{N}$; N-dodecenil-N-trialcoholmetilamina, $(\text{C}_{12}\text{H}_{23}) (\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{C}) \text{NH}$, 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-trialcoholmetilamina, $(\text{C}_{12}\text{H}_{26}) (\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{C}) \text{NH}$, donde $\text{R}_1 + \text{R}_2 + \text{R}_3$ es igual a $\text{C}_{11}\text{H}_{23}$ o $\text{C}_{14}\text{H}_{29}$; tricocoamina, $\text{R}_3 \text{N}$, donde R es una mezcla de 15% de C_8H_{17} o $\text{C}_{10}\text{H}_{21}$, 48% de $\text{C}_{12}\text{H}_{25}$, 18% de $\text{C}_{14}\text{H}_{29}$, 9% de $\text{C}_{16}\text{H}_{33}$ y $\text{C}_{18}\text{H}_{37}$ (estearilo-oleilo); trilaurilamina, $\text{R}_3 \text{N}$, donde R es una mezcla de 88% de $\text{C}_{12}\text{H}_{26}$; 10% de isómeros de $\text{C}_{14}\text{H}_{29}$ y 2% de $\text{C}_{10}\text{H}_{21}$; sulfato de di-n-decilamonio, $2 \left[\left[\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_9 \right]_2 \text{NH} \right] - \text{H}_2\text{SO}_4$; cloruro de tri-n-octilamonio, $\left[\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_7 \right]_3 \text{N} - \text{HCl}$; cloruro de dimetildioctilamonio,

324623

4 JUN



$\left[\left[\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_7 \right] - (\text{CH}_3)_2 \text{N}^+ \text{Cl}^- \right]$; sulfato de bis-metiltri-
 dodecilamino, $2 \left[\left[\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_{11} \right]_3 \text{NCH}_3 \right] \text{SO}_4^-$; cloruro de
 dimetildidodecilamonio, $\left[\left[\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_{11} \right]_2 - (\text{CH}_3)_2 \text{N}^+ \text{Cl}^- \right]$;
 sulfato de tricaprililamina $2(\text{R}_3\text{N}) \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$, donde R es una
 5 mezcla de C_8H_{17} y $\text{C}_{10}\text{H}_{21}$, pero predominantemente C_8H_{17} ;
 bisulfato de tricaprililamina, $\text{R}_3\text{N} \cdot \text{HSO}_4$, donde R es una
 mezcla de C_8H_{17} y $\text{C}_{10}\text{H}_{21}$, pero predominantemente C_8H_{17} .

Aunque las aminas son capaces de extraer cuando
 están en forma líquida no diluida, se prefiere usarlas en
 10 unión con un diluyente orgánico, para mayor facilidad de
 manipulación y de control de la extracción. En general,
 los diluyentes orgánicos que son adecuados para su uso en
 la presente invención son los disolventes orgánicos en los
 que las aminas son muy solubles y que, además, son substan-
 15 cialmente insolubles en agua. Hay un amplio intervalo de
 disolventes orgánicos eficaces, incluyendo queroseno,
 esencias minerales, nafta, benceno, xileno, tolueno, ni-
 trobenceno, tetracloruro de carbono, cloroformo, triclo-
 roetileno, y similares.

20 En general, se puede usar cualquier proporción
 entre amina y diluyente orgánico; sin embargo, las propor-
 ciones relativamente altas, en volumen, entre la amina y
 el diluyente orgánico, producen un agente de extracción
 relativamente viscoso, que es difícil de usar en la extrac-
 25 ción, mientras que las proporciones relativamente pequeñas,
 en volumen, producen la necesidad de usar cantidades inde-
 bidamente grandes de agente de extracción. En la mayoría
 de los casos, las cantidades de aminas que son particular-
 mente adecuadas para su uso en el diluyente orgánico es-
 30 tán comprendidas entre aproximadamente 1 y aproximadamen-

324623



te 80% en volumen. En general, la cantidad de agente de extracción que se necesita para poner en contacto con el ácido fosfórico húmedo depende, entre otras cosas, de la temperatura y concentración del ácido fosfórico húmedo, así como del equilibrio de distribución entre el ácido fosfórico en la fase acuosa y el ácido fosfórico en la fase del agente de extracción. Debido a que el grado de extracción de las aminas es variable, y a que están influenciadas por el diluyente orgánico concretamente usado, se ha de observar que preferiblemente solo se deben usar las cantidades de agente de extracción suficientes para separar el ácido fosfórico. Las cantidades preferidas se pueden determinar fácilmente efectuando ensayos de distribución en equilibrio, sobre el ácido fosfórico húmedo concreto, así como con el agente de extracción concreto que se ha de usar, para determinar el grado de extracción que se desea.

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 solubilizadores son, en general, alcoholes insolubles en agua que son 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 no contienen más de 15 átomos de carbono. Por ejemplo, el bisulfato de tricaprililamina, aproximadamente 10% en volumen total, se hace más soluble en queroseno por adición de aproxima-

324623



damente 5% en volumen total de alcohol n-decílico, como aditivo. Entre los alcoholes adecuados se incluyen el 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 funcionamiento discontinuo, en cuyo caso puede ser necesario repetir la extracción o separación hasta que se haya conseguido el grado ventajoso deseado de extracción o separación. Sin embargo, el procedimiento se puede efectuar en funcionamiento continuo, con contacto de las diferentes fases en contracorriente, o de cualquier otra forma continua.

Una vez que la amina orgánica, agente de extracción, ha extraído al ácido fosfórico en la fase de agente de extracción, el ácido fosfórico se puede separar de la misma en forma de cantidades de fosfato, es decir, como ácido fosfórico y/o sales fosfato, separando las cantidades de fosfato de la amina extractora con un agente de separación. Entre los agentes de separación adecuados se incluyen gases, tal como amoníaco anhidro, que se pueden usar haciéndolos burbujear a través de la fase extractora, para precipitar las cantidades de fosfato, por ejemplo en forma de fosfatos amónicos tales como fosfato mono- o diamónico, así como disolventes separadores.

En general, los disolventes separadores adecuados para su uso son aquellos que son capaces de separar cantidades de fosfato de la amina extractora. En la mayoría de los casos, se prefieren los disolventes separados

324623



res acuosos tales como agua y soluciones acuosas básicas, ácidas o neutras. En algunos casos, el mecanismo de la separación parece ser un mecanismo de solubilidad, tal como en el uso de agua como agente separador en el que las cantidades de fosfato son más solubles que en la amina extractora; sin embargo, en otros casos el mecanismo de la separación parece ser un mecanismo de intercambio de aniones, tal como en el uso de una solución acuosa ácida de ácido clorhídrico, en la que se cree que el mecanismo de la separación está representado por lo siguiente:



Además, la elección del disolvente separador está regida en gran parte por el tipo de las cantidades de fosfato que se desean recuperar en el líquido de separación, y, en general, para su uso en la separación de sales fosfato, se puede usar una solución acuosa que contenga cualquier fuente de metales. En particular, para su uso en la separación de sales fosfato como cantidades de fosfato, están aquellas fuentes de metal alcalino, amonio y metal alcalinotérreo que son capaces de proporcionar el deseado catión de metal alcalino, amonio o metal alcalinotérreo, en el disolvente acuoso. Entre tales fuentes de metal alcalino se 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 sus mezclas. Aunque en la práctica de la invención se pueden usar en algunos casos fuentes de los metales alcalinos cesio y rubidio, se cree que no ofrecen ventajas para su



uso como las anteriores fuentes de metal alcalino, debido a que son relativamente caras ya que no se dispone fácilmente de ellas. Además, entre tales fuentes de amonio se incluyen el 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 ellos. Además, entre las fuentes de metal alcalinotérreo se 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 ellos. Aunque en la práctica de la invención se pueden usar en algunos casos fuentes de los metales alcalinotérreos estroncio y bario, se cree que no ofrecen ventajas para su uso como las anteriores fuentes de metal alcalinotérreo, debido a que son relativamente caras ya que no se dispone fácilmente de ellas. Además, se pueden usar disolventes separadores acuosos que contienen otras sales metálicas, entre las que se incluyen el hidróxido de aluminio y sales de aluminio tales como sulfato de aluminio, cloruro de aluminio, nitrato de aluminio, y similares, así como otras sales de metales pesados. Además, se pueden usar mezclas de todas las anteriores fuentes de metales, por ejemplo una mezcla de sales de calcio y de aluminio, sales sódicas y de aluminio, etc. Para su uso en la separación de ácido fosfórico como cantidades de fosfato, están los disolventes acuosos consistentes esencialmente en agua o una solución acuosa ácida de un ácido que sea más fuerte que el fosfórico, es decir, que tenga un K_a mayor de aproximadamente 8×10^{-3} , y entre los que se incluyen ácidos inorgánicos tales como ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido nítrico, y similares. Las cantidades de disolvente

324623



séparador acuoso que son adecuadas dependen de, entre otras cosas, el grado de separación deseado para las cantidades de fosfato, la amina y el disolvente separador concretamente usados, etc, y se pueden determinar fácilmente realizando ensayos de distribución en equilibrio, con el disolvente separador, amina, y agente formador de complejo concretos que se han de usar.

Se pueden obtener aún más resultados ventajosos, es decir, obtener cantidades de fosfato purificadas respecto a impurezas de hierro, separando las cantidades de fosfato de la amina extractora en presencia de un agente formador de complejos con el hierro. Se forman complejos con el hierro en la amina extractora, y quedan retenido en ella durante la separación, debido al agente formador de complejos. Los agentes formadores de complejos que son adecuados son, en general, aquellos que forman un complejo de hierro, del cual se cree que es un complejo aniónico de hierro, que tenga más afinidad para la fase de amina extractora que para la fase de disolvente separador. Están en particular los agentes formadores de complejos aniónicos de la clase de ligandos unidentados, tales como los aniones halógeno (fluoruro, cloruro y bromuro) y el anión cianuro, y la clase de ligandos multidentados tales como los ligandos formadores de complejos bi- y tri-dentados, así como la clase de ligandos de quelato, es decir, ligandos capaces de formar complejos con el hierro mediante dos o más átomos de coordinación. Entre tales agentes formadores de complejos, aniónicos y multidentados, se incluyen los aniones polifosfato, es decir, aniones de polímeros de fosfato, tales como pirofosfato, tripolifosfato,

324623

4



tetrapolifosfato, hexametafosfato (generalmente una mezcla de polímeros de fosfato que tienen por término medio de aproximadamente 6 a aproximadamente 60 átomos de fósforo en la longitud de su cadena), y similares; aniones del tipo del ácido alcoholénpoliaminocarboxílico, tal como ácido etiléndiaminotetraacético, ácido hexametiléndiaminotetraacético, y similares; aniones del tipo del ácido aminopolicarboxílico, tal como ácido nitrilotriacético, ácido nitrilodiacético, y similares; aniones de los ácidos alcoholéndifosfónicos y ácidos alcoholéndifosfónicos hidroxisustituídos, tales como el ácido metiléndifosfónico, ácido etiléndifosfónico, ácido 1-hidroxietilidéndifosfónico, y similares; aniones de los ácidos aminopolialcoholénpolifosfónicos, tales como el ácido amino-tri-(metilfosfónico), ácido amino-di-(metilfosfónico), y similares; y aniones de los ácidos hidroxicarboxílicos tales como ácido 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, son los preferidos, prefiriéndose particularmente los aniones pirofosfato y tripolifosfato, especialmente el anión tripolifosfato. Las cantidades de agentes formadores de complejos que son adecuadas dependen, entre otras cosas, del grado de contaminación del ácido fosfórico por el hierro, grado deseado de separación de hierro, y capacidad del agente formador de complejos para formar un complejo de hierro en la fase de amina extractora, y se pueden determinar fácilmente efectuando ensayos de distribución en equilibrio con el agente formador de complejos, amina ex-

324623



tractora y disolvente separador concretos que se han de usar.

5 Además, el agente formador de complejos se puede añadir al ácido fosfórico, o a la amina extractora antes de poner en contacto el extractor con el ácido fosfórico, a la amina extractora después de haberse extraído el hierro y el ácido fosfórico en la fase de amina, y/o al disolvente separador antes de la operación de separación. Generalmente es conveniente, para simplificar el procedimiento, añadir el agente formador de complejos al disolvente separador, antes de la operación de separación, pero en cualquier caso se ha de formar el complejo de hierro en la amina extractora al tiempo que las cantidades de fosfato se están separando del extractor.

10 Una realización típica del procedimiento de la presente invención, para purificar ácido fosfórico respecto a impurezas de hierro trivalente, consiste en pasar primero el ácido fosfórico que contiene impurezas de hierro trivalente a través de un lecho de hierro pulverizado, en cantidades mayores de aproximadamente el 50%, durante un tiempo de contacto de aproximadamente 2 min a aproximadamente 240 min, y pasar después al aparato de extracción el ácido fosfórico que contiene impurezas de hierro en estado reducido, en el cual aparato de extracción se pone en contacto el ácido fosfórico con una amina orgánica extractora, a aproximadamente de 20 a 80% en volumen en un diluyente orgánico, con lo que el ácido fosfórico es separado de las impurezas de hierro, siendo extraído en la amina orgánica extractora; separar la fase de extractor cargado y la fase de impurezas de hierro; y separar

324623



rar el ácido fosfórico, en forma de cantidades de fosfato, de la fase de amina orgánica extractora.

5 Si se desea mayor separación de impurezas de hierro del ácido fosfórico contenido en una fase de amina orgánica extractora, se puede usar como agente formador de complejos un polifosfato tal como pirofosfato tetrasódico, pirofosfato tetrapotásico, tripolifosfato sódico, tripolifosfato potásico, y similares, y como disolvente separador una solución acuosa de hidróxido sódico y/o carbonato sódico. Preferiblemente, la fase de amina extractora que contiene el ácido fosfórico y el hierro, constituye aproximadamente de 20 a 80% en peso en el diluyente orgánico. En general, el agente formador de complejos se debe usar preferiblemente en cantidades, basadas en la cantidad de hierro presente en el extractor, equivalentes a una relación en peso, entre agente formador de complejos y hierro, aproximadamente igual al menos a 4:1, y preferiblemente de aproximadamente 8:1 a aproximadamente 40:1. Se pueden usar relaciones en peso mayores de 40:1, tan grandes como 100:1 y mayores, pero generalmente no son convenientes, ya que no parece que tales cantidades hagan aumentar la eficacia del agente formador de complejos en la formación del complejo. La solución acuosa de hidróxido sódico y/o carbonato sódico debe tener una concentración de aproximadamente 5 a aproximadamente 50% en peso, y debe contener el sodio suficiente para separar de la amina extractora desde aproximadamente 50% hasta tanto como 95% en peso de ácido fosfórico, basado en la separación de las cantidades de fosfato como ortofosfato monosódico. En relación con esto, para obtener los resultados

10

15

20

25

30

324623



5 óptimos en el procedimiento se prefiere mantener la fase de líquido acuoso de separación en equilibrio con la fase de amina extractora, a un pH menor de 3 aproximadamente, para ayudar a que permanezca en la fase de amina extractora

10 ra el hierro con el que se ha formado el complejo. Aunque se pueden variar las temperaturas, se prefiere mantener durante el procedimiento temperaturas de aproximadamente 25 a aproximadamente 100°C. Las temperaturas tales como aproximadamente de 30 a 85°C parecen ayudar a la manipulación y control de la fase de amina extractora, y, por tanto, son especialmente preferidas.

15 El líquido de separación de fosfato sódico se puede seguir tratando después, como es bien sabido en la técnica, para formar sales fosfato útiles tales como fosfatos mono-, di- y trisódico, pirofosfatos sódicos, tripolifosfatos sódicos, trimetafosfatos sódicos, y similares, así como ácido fosfórico, por diversos métodos, tal como por tratamiento con resinas intercambiadoras de cationes.

20 Respecto al uso de agente formador de complejos, el anterior procedimiento permite también el uso de un método sencillo y ventajoso para someter a separación la amina extractora que contiene el complejo de hierro, con el fin de regenerar la amina extractora, así como de recuperar el hierro y el agente formador de complejos, anión polifosfato. Respecto a esto, el agente formador de complejo, anión polifosfato, se puede recircular si se desea, para seguir usándolo como agente formador de complejos en el disolvente separador. En general, la amina extractora

25 separada, es decir, la amina extractora que contiene el

30

324623



complejo de hierro, se puede seguir separando con una solución acuosa básica del mismo tipo que se ha descrito antes como adecuado para ser usado como disolvente separador. En esta operación de separación se regenera la amina extractora, que, si se desea, se puede recircular a la operación de extracción. Por ejemplo, como disolvente separador se puede usar 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%. El pH de la fase de líquido acuoso de separación, en equilibrio con la fase de amina extractora, se controla preferiblemente entre aproximadamente 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 operación de regeneración de la amina contiene hierro y agente formador de complejos, anión polifosfato. El hierro se puede separar de este líquido de separación por precipitación como hidróxido de hierro, elevando el pH del líquido acuoso de separación aproximadamente hasta de 11 a 12, usando una base fuerte tal como un fosfato o hidróxido de metal alcalino, preferiblemente hidróxido sódico o fosfato trisódico. Tras separar el precipitado de hierro, por medios tales como filtración, el filtrado que contiene el polifosfato usado como agente formador de complejos se puede recircular, si se desea, para su uso en el disolvente acuoso de separación.

Los siguientes ejemplos se presentan con fines ilustrativos, utilizándose partes en peso, a no ser que se

324623



indique otra cosa.

Ejemplo 1

5 En un extractor de cuatro etapas en contracorriente, una alimentación de ácido, que contenía 481,2 g/litro de H_3PO_4 y 11,0 g/litro de hierro (esencialmente como Fe^{+++}) se puso en contacto con un extractor que comprendía aproximadamente 25% en volumen de tricaprililamina, en una fracción aromática ligera de petróleo. Los caudales usados en el extractor fueron aproximadamente 4,7 ml/min para la alimentación de ácido introducida, y aproximadamente 17,0 ml/min para el extractor introducido. En la tabla siguiente se presenta el resultado de los análisis del extractor que salía, respecto al H_3PO_4 y hierro (tanto Fe^{++} como Fe^{+++}) contenido en él, habiéndose hecho los análisis cada hora, durante un período de 6 horas.

Tabla 1

| 20 | Análisis | Extractor | |
|----|----------|---------------------------------|-----------------------------|
| | | Conc. de H_3PO_4 , g/litro | Conc. de hierro, g/litro |
| | 1 | 96,5 | 2,12 |
| | 2 | 92,6 | 2,23 |
| | 3 | 93,1 | 2,23 |
| | 4 | 90,2 | 2,35 |
| 25 | 5 | 92,1 | 2,12 |
| | 6 | 93,1 | 2,35 |

30 Una alimentación de ácido que contenía aproximadamente 541,5 g/litro de H_3PO_4 y 13,9 g/litro de hierro (esencialmente como Fe^{+++}), se puso en contacto con un ex

324623



ceso de aproximadamente 100% de hierro (en polvo), y luego se analizó el H_3PO_4 , Fe^{+++} , con los siguientes resultados: 541,5 g/litro de H_3PO_4 , sustancialmente nada de Fe^{+++} , 19,7 g/litro de Fe^{++} . Esta alimentación de ácido se puso en contacto, en un extractor de cuatro etapas en contracorriente, con un extractor que comprendía aproximadamente 25% en volumen de tricaprililamina en una fracción aromática ligera de petróleo. Los caudales usados en el extractor fueron de aproximadamente 46,0 ml/min para el extractor introducido y 11,5 ml/min. para el ácido introducido. En la tabla siguiente se presentan los resultados de los análisis del extractor que salía, respecto al H_3PO_4 y al hierro (tanto Fe^{++} como Fe^{+++}) contenidos en él, habiéndose se hecho los análisis al principio y al final de un período de 2 horas.

Tabla 2

| Análisis | Extractor | |
|----------|------------------------------|--------------------------|
| | Conc. de H_3PO_4 , g/litro | Conc. de hierro, g/litro |
| 1 | 73,0 | 0,19 |
| 2 | 73,5 | 0,17 |

Una alimentación de ácido que contenía aproximadamente 783,1 g/litro de H_3PO_4 y 13,9 g/litro de hierro (esencialmente como Fe^{+++}), se puso en contacto con un exceso de aproximadamente 100% de hierro (hierro en polvo), y luego se analizó el H_3PO_4 , Fe^{+++} y Fe^{++} , con los siguientes resultados: 783,1 g/litro de H_3PO_4 , sustancialmente nada de Fe^{+++} , 19,7 g/litro de Fe^{++} . Esta alimentación de

324623.4



ácido se puso en contacto, en un extractor de cinco etapas en contracorriente, con un extractor que comprendía aproximadamente 50% en volumen de tricaprililamina, en una fracción aromática ligera de petróleo. Los caudales usados en el extractor fueron de aproximadamente 4,8 ml/min para la alimentación de ácido introducida, y aproximadamente 16,0 ml/min para el extractor introducido. En la tabla siguiente se presentan los resultados de los análisis del extractor que salía, respecto al H_3PO_4 y al hierro (tanto F^{++} como Fe^{+++}) contenidos en él, habiéndose hecho los análisis al principio y al final de un período de 1 hora.

Tabla 3

| Análisis | Extractor | |
|----------|---------------------------------|-----------------------------|
| | Conc. de H_3PO_4 , g/litro | Conc. de hierro, g/litro |
| 1 | 187,2 | 0,26 |
| 2 | 183,8 | 0,24 |

Como se puede observar en las tablas anteriores, la cantidad de hierro contenido en el extractor de ácido fosfórico húmedo no sometido a reducción (Tabla 1) fue significativamente mayor que la cantidad de hierro contenida en el extractor de ácido fosfórico húmedo sometido a reducción (Tablas 2 y 3). En la Tabla 1 se indica un contenido de hierro de aproximadamente 2,3% en el ácido húmedo no sometido a reducción, y un contenido de hierro de aproximadamente 2,3% en el ácido fosfórico extraído con el extractor. En las Tablas 2 y 3 se indica un contenido

324623



de hierro de aproximadamente 2,5% en la alimentación de ácido fosfórico húmedo no sometido a reducción, y un contenido de hierro de aproximadamente 0,2% (Tabla 2) y 0,13% (Tabla 3) en el ácido fosfórico extraído con el extractor.

Ejemplo 2

En este ejemplo, los varios metales indicados se pusieron en contacto, en las cantidades indicadas, con 20 ml de alimentación de ácido, que contenía 541,5 g/litro de H_3PO_4 y 13,9 g/litro de hierro (esencialmente como Fe^{+++}), durante un período de aproximadamente 2 a 15 min. La alimentación de ácido se sometió luego a extracción discontinua con 100 ml de extractor, que comprendía aproximadamente 25% en volumen de tricaprililamina, en una fracción aromática ligera de petróleo. En la Tabla siguiente se presentan los resultados de los análisis del extractor cargado, respecto a H_3PO_4 y hierro (tanto Fe^{++} como Fe^{+++}) contenidos en él.

Tabla 4

| Metal | Metal/ Fe^{+++} , en moles | Extractor | |
|--------------|---------------------------------|---------------------------------|-----------------------------|
| | | Conc. de H_3PO_4 , g/litro | Conc. de hierro, g/litro |
| (1) Magnesio | 0,5 | 60,4 | 1,18 |
| (2) Aluminio | 0,33 | 59,5 | 0,78 |
| (3) Cobre | 0,5 | 58,8 | 0,40 |
| (4) Hierro | 0,5 | 59,6 | 0,28 |

Ejemplo 3

En este ejemplo, 20 ml de ácido de alimenta-

324623



ción, que contenían 541,5 g/litro de H_3PO_4 y 13,9 g/litro de hierro (esencialmente como Fe^{+++}), se pusieron en contacto con las cantidades indicadas de hierro en polvo, y luego se extrajeron de forma discontinua con 100 ml del extractor indicado. En la tabla siguiente se presentan los resultados de análisis del extractor cargado, respecto al H_3PO_4 y hierro (tanto Fe^{++} como Fe^{+++}) contenidos en él.



Tabla 5

| Extractor | Extractor | | |
|---|-----------------------|---|--------------------------|
| | % de exceso de hierro | Conc. de H ₃ PO ₄ , g/litro | Conc. de hierro, g/litro |
| (1) 25% en volumen de tricaprililamina en disolvente | 0 | 54,4 | 0,47 |
| | 10 | 53,7 | 0,40 |
| | 25 | 52,7 | 0,33 |
| | 50 | 53,3 | 0,21 |
| | 0 | 64,9 | 0,18 |
| (2) 50% en volumen de tricaprililamina en disolvente | 10 | 64,1 | 0,14 |
| | 25 | 73,5 | 0,13 |
| | 50 | 74,9 | 0,13 |
| (3) 40% en volumen de N-dodecenil-N-trialcohilmetilamina (alcoholo de 11 a 14 átomos de carbono en total) en disolvente | 0 | 70,4 | 0,17 |
| | 10 | 70,1 | 0,11 |
| | 25 | 65,9 | 0,11 |
| | 50 | 63,7 | 0,10 |

324623



Nota: el disolvente es un disolvente aromático ligero de petróleo.



324623.4



Ejemplo 4

En una célula electrolítica de tamaño de laboratorio, provista de electrodos de platino conectados a una batería de 8 voltios, se electrolizaron aproximadamente 250 ml de ácido fosfórico húmedo que contenía aproximadamente 11,3 g/litro de hierro (esencialmente como Fe^{+++}), se aproximadamente 350 miliamperios, durante aproximadamente 8 horas. El ánodo estaba provisto de una pantalla porosa. Se sacó de la célula una muestra de 20 ml, de las proximidades del cátodo. Se sometieron a extracción discontinua 10 ml de la muestra, con 35 ml de un extractor que comprendía aproximadamente 50% en volumen de tricaprilamina en una fracción aromática ligera de petróleo: Se analizó el hierro en el refinado de la muestra (tanto Fe^{++} como Fe^{+++}). Se analizó el hierro (tanto Fe^{++} como Fe^{+++}) de los restantes 10 ml de la muestra (control). En la tabla siguiente se presentan los resultados de los análisis:

Tabla 6

| | <u>Conc. del refinado, g/litro</u> | <u>Conc. del control, g/litro</u> |
|----|------------------------------------|-----------------------------------|
| 20 | 9,51 | 12,51 |

Como se puede observar por la tabla anterior, aproximadamente el 76% del hierro no fue extraído con el extractor, o, dicho de otra forma, el ácido fosfórico recuperado del extractor contenía menos del 24% del hierro presente en el ácido fosfórico húmedo original, lo que representa una significativa reducción de las impurezas de hierro.

324623



Ejemplo 5

Un ácido fosfórico, previamente purificado respecto a impurezas de sulfato y fluoruro, se introdujo en:

5 (1) una operación de reducción del hierro, donde el ácido fosfórico se puso en contacto con un exceso de hierro en polvo, para reducir las impurezas de hierro trivalente al estado de oxidación divalente; el ácido fosfórico que con tenía las impurezas de hierro reducido se introdujo en:

10 (2) una operación de extracción, donde se le puso en con contacto con un extractor que comprendía aproximadamente 50% en volumen de tricaprililamina en una fracción aromática ligera de petróleo, en un aparato de extracción de tres etapas en contracorriente; el extractor cargado se intro dujo en: (3) una operación de separación, en un aparato de

15 extracción de 2 etapas en contracorriente, donde se puso en contacto con un disolvente separador que comprendía una solución acuosa de tripolifosfato sódico, hidróxido sódico y carbonato sódico; y las cantidades de fosfato ob tenidas se llevaron a: (4) una operación de lavado, donde

20 se sometieron a lavado con un extractor que comprendía aproximadamente 50% en volumen de tricaprililamina en una fracción aromática ligera de petróleo, en un aparato de extracción de dos etapas en contracorriente. Un balance de materiales, hecho después de 8 horas de funcionamiento

25 continuo, dio los resultados indicados en la siguiente ta bla.

Tabla 7

| Corriente | Entrada | | | | Salida | | | | | |
|---------------------------------------|---------------------|--|---|---------------------|---------------------|---------------------|--|---|---------------------|---------------------|
| | Volu- men, ml | H ₂ PO ₄ g/li- tro | H ₅ P ₃ O ₁₀ g/li- tro | Na, g/li- tro | Fe, g/li- tro | Volu- men, ml | H ₃ PO ₄ , g/li- tro | H ₅ P ₃ O ₁₀ g/li- tro | Na, g/li- tro | Fe, g/li- tro |
| (1) Operación de reducción del hierro | | | | | | | | | | |
| a) ácido fosfórico | 1820 | 783 | 0 | 0 | 9,92 | 1812 | 783 | 0 | 0 | 16,1 |
| (2) Operación de extracción | | | | | | | | | | |
| a) ácido fosfórico | 1812 | 783 | 0 | 0 | 16,1 | 849 | 189 | 0 | 0 | 30,2 |
| b) extractor | 5835 | 0 | 0 | 0 | 0 | --- | 199 | 0 | 0 | 0,32 |
| (3) Operación de separación | | | | | | | | | | |
| a) extractor cargado | --- | 199 | 0 | 0 | 0,32 | 7290 | 4,07 | 3,36 | 0 | 0,27 |
| b) disolvente separador | 6755 | 6,32 | 7,24 | 37,55a | 0 | --- | 170,7 | --- | 34,8 | 0,01 |
| (4) Operación de lavado | | | | | | | | | | |
| a) disolvente de lavado | 1470 | 0 | 0 | 0 | 0 | --- | 60,5 | --- | 0 | 0,029 |
| b) cantidades de fosfato | --- | 170,7 | --- | 34,8 | 0,01 | 7340 | 163,5 | --- | 34,8 | 0,00032 |

a) Na de Na₅P₃O₁₀, NaOH y Na₂CO₃

324623



324623



5 Como se puede observar por la tabla anterior, del ácido fosfórico impuro que contenía impurezas de hierro se recuperó aproximadamente 85% en peso del ácido fosfórico, al tiempo que las impurezas de hierro fueron reducidas de aproximadamente 1,27%, basado en el H_3PO_4 , a aproximadamente 2 ppm, basado en H_3PO_4 , lo que representa una significativa reducción respecto a impurezas de hierro.

10 La presente solicitud que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América, el 25 de Marzo de 1.965, bajo el número 442.801, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

N O T A

15 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:

20 1.- Un procedimiento para purificar ácido fosfórico con respecto a impurezas de hierro que comprende reducir impurezas de hierro trivalente contenidas en dicho ácido fosfórico al estado de oxidación divalente y poner en contacto dicho ácido fosfórico que contiene dichas impurezas de hierro reducidas con una amina extracto
24 ra insoluble en agua en cantidades suficientes para ex-

324623

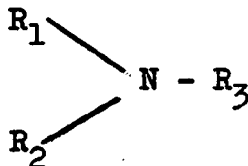


traer dicho ácido fosfórico y formar una fase extractora insoluble en agua que comprende dicha amina y dicho ácido fosfórico.

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

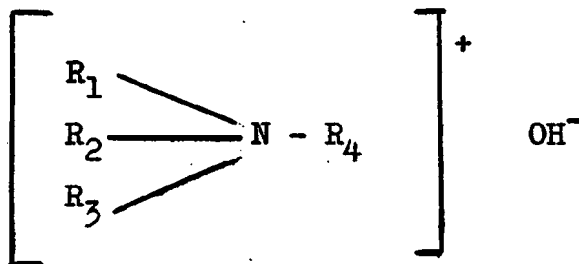
10 3.- El procedimiento según las reivindicaciones 1 ó 2, en el cual dichas impurezas de hierro trivalente contenidas en dicho ácido fosfórico son reducidas al estado de oxidación divalente por agentes reductores metálicos elegidos del grupo que consisten en magnesio, aluminio, cobre y hierro.

15 4.- El procedimiento según cualquiera de las precedentes reivindicaciones, en el cual dicho agente de extracción de amina tiene la fórmula siguiente:



20 en la que R_1 y R_2 son miembros elegidos de la clase que consiste en grupos hidrocarbilo alifáticos saturados y etilénicamente insaturados que contienen desde alrededor de 7 a 15 átomos de carbono y R_3 es un miembro elegido de la clase que consiste en hidrógeno, grupos hidrocarbilo alifáticos saturados e insaturados etilénicamente que contienen desde 1 hasta alrededor de 18 átomos de carbono.

25 5.- El procedimiento según las reivindicaciones 1, 2 ó 3, en el cual dicha amina extractora tiene la fórmula siguiente:



5 en la cual R_1 y R_2 son miembros elegidos de la clase que consiste en grupos hidrocarbilo alifáticos saturados e in saturados etilénicamente que contienen desde alrededor de 7 a alrededor de 15 átomos de carbono, R_3 es un miembro elegido de la clase que consiste en grupos hidrocarbilo alifáticos saturados e insaturados etilénicamente desde 1 a alrededor de 18 átomos de carbono, y R_4 es un miembro elegido de la clase que consiste en grupos hidrocarbilo alifáticos saturados e insaturados etilénicamente que con 10 tienen de 1 a alrededor de 15 átomos de carbono.

15 6.- El procedimiento según cualquiera de las precedentes reivindicaciones, en el cual dicha amina extractora es disuelta en un diluyente orgánico y recuperada adicionalmente de dicha fase extractora insoluble en agua dicho ácido fosfórico como cantidades de fosfato.

20 7.- El procedimiento según cualquiera de las precedentes reivindicaciones, que incluye separar dicha fase extractora que comprende dicha amina y dicho ácido fosfórico con un disolvente separador acuoso en presencia de un agente formador de complejos de hierro, siendo las cantidades de fosfato extraídas en dicho disolvente acuoso.

25 8.- El procedimiento según la reivindicación 7, en el cual dicho agente formador de complejos es un anión polifosfato.

3246234



5 9.- El procedimiento según la reivindicación 8, en el cual dicho anión polifosfato es tripolifosfato y dicha separación es llevada a efecto con el pH de la fase acuosa de distribución de equilibrio por debajo de alrededor de 3.

10 10.- El procedimiento según las reivindicaciones 7, 8 ó 9, en el cual dicho disolvente de separación acuoso es una solución acuosa que contiene manantiales de material elegidos del grupo que consiste en metales alcalinos, amonio, metales alcalinotérreos y mezclas de ellos siendo dichas cantidades de fosfato extraídas en dicho disolvente acuoso para formar sales fosfato.

15 11.- El procedimiento según cualquiera de las precedentes reivindicaciones en el cual dicha amina extractora es tricaprililamina disuelta en un diluyente orgánico.

12.- Un procedimiento para purificar ácido fosfórico con respecto a impurezas de hierro.

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

Esta Memoria consta de treinta y cinco hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

P. A.

4 JUN 1960

Alberto de Ezabury
Por Poder