

337673



PATENTE DE INVENCION

=====
FMC Nº 3109
=====

337673

Memoria Descriptiva

sobre:

"PROCEDIMIENTO PARA ELEVAR LA RIQUEZA DE
UN TRIPOLIFOSFATO METALICO ALCALINO".

Solicitante: FMC CORPORATION, entidad norteamericana,
residente en : 633, Third Avenue, New York,
New York, EE.UU. de A.

Esta invención se relaciona con tripoli-
fosfato potásico y tripolifosfato sódico y más par-
ticularmente con un método para elevar la riqueza
de estos productos tripolifosfatos.

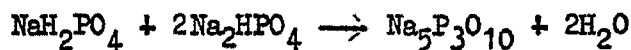
5. El tripolifosfato sódico ($\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$) y el

337673



tripolifosfato potásico ($K_5P_3O_{10}$) se emplean actualmente como principales auxiliares de limpieza en mezclas detergentes. Un método de producción de tal tripolifosfato metálico alcalino consiste en reaccionar

5. ácido fosfórico y un compuesto alcalino, tal como hidróxido sódico o carbonato sódico conjuntamente en una solución acuosa, de tal manera que la relación molar entre sodio y fósforo sea del orden de 1,67 aproximadamente. Esta reacción tiene por resultado la
10. formación de una mezcla acuosa que contiene ortofosfato monosódico y ortofosfato disódico en una relación molar de 1:2. El agua libre es separada de la solución de fosfato anterior pasando el líquido a una zona de calentamiento, donde se calienta progresivamente a una
15. temperatura de 350°C aproximadamente o superior, durante la cual se forma tripolifosfato sódico. La reacción final se representa mediante la siguiente ecuación:



- En el caso del tripolifosfato sódico, este
20. producto se recupera en cualquiera de dos formas, la Forma I, que se produce a temperaturas de 500 a 620°C aproximadamente, o la forma II, que se produce a temperaturas inferiores a 500°C aproximadamente. Comúnmente se obtienen mezclas de las Formas I y II como
25. producto adaptado a las necesidades de los fabricantes de detergentes. El producto así obtenido de la zona de calentamiento es enfriado, molido y embolsado para su transporte. La sal potásica se produce de manera análoga, con la excepción de que no existen formas separadas, como ocurre en el caso de la sal sódica.
- 30.

- 3 -
337673



- Un problema muy serio que ha surgido en el procedimiento anterior es la riqueza relativamente pequeña del tripolifosfato metálico alcalino que se obtiene en el producto; en el caso de la sal sódica,
5. ésta varía entre el 85 y el 91% aproximadamente de tripolifosfato sódico, hallándose presente el resto en forma de trimetafosfato sódico ($\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$) o pirofosfato tetrasódico ($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$). Hasta ahora no ha sido posible elevar la riqueza del tripolifosfato metálico
10. alcalino aun cuando sean deseables en el comercio riquezas superiores. Por ejemplo, el calentar el producto a una temperatura superior a las que se usaban en la fabricación o bien el calentamiento del producto durante prolongados períodos de tiempo, no afecta mate
15. rialmente a la riqueza.
- De acuerdo con la presente invención, se establece un método para elevar la riqueza del tripolifosfato sódico o potásico (conteniendo normalmente,
20. por lo menos, un 85% de tripolifosfato aproximadamente), obtenido por calentamiento de una mezcla de ortofosfatos con una relación entre átomos metálicos alcalinos y átomos de fósforo de 5 a 3 aproximadamente, cuyo método comprende el calentamiento del tripolifosfato en una atmósfera que contenga vapor de agua
25. en una cantidad suficiente para establecer una presión parcial superior a 27 mm aproximadamente (y preferiblemente de 100 a 760 mm) a una temperatura de 350 a 550°C aproximadamente (y preferiblemente de 400 a 500°C) durante un período de unos 15 minutos por lo menos (y
30. preferiblemente de 30 a 120 minutos).

337673

27 MAR. 1967

- Es un hecho totalmente inesperado el que la riqueza del tripolifosfato metálico alcalino pueda elevarse mediante este tratamiento secundario, puesto que el mero calentamiento del tripolifosfato metálico alcalino en la fase final de calentamiento no consigue este resultado. La presencia de vapor de agua en la atmósfera de calentamiento es crítica para la elevación de la riqueza. Aunque no se conoce la razón exacta para este aumento en la riqueza, se supone debido a una conversión más completa de los fosfatos en tripolifosfato bajo las condiciones del tratamiento secundario.
- 5.
- 10.

- En la práctica de la presente invención con un tripolifosfato sódico que ha de enriquecerse, puede tratarse en cualquier equipo de calentamiento conveniente, tal como un recipiente calentador cerrado, un secador rotatorio, una capa de fluido o una columna de flujo por gravedad. La columna de flujo por gravedad se utiliza introduciendo continuamente el tripolifosfato sódico por la parte superior de la columna, mientras se pasa constantemente hacia arriba una atmósfera que contiene vapor de agua, a través de la columna. El tripolifosfato sódico y el vapor de agua se hallan en contacto permanente a contracorriente durante la permanencia del tripolifosfato sódico en la columna. Esta se calienta a la temperatura deseada y se pasa el tripolifosfato sódico a través de ella a una velocidad suficiente para alcanzar el tiempo necesario de residencia. El producto final, dotado de una riqueza incrementada, se retira de la base de la columna.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

- 5 -
337673



La utilización de las columnas de flujo

- por gravedad a temperaturas de 400 a 500°C ha resultado ser preferible, pero temperaturas de 350 a 550°C han resultado efectivas. El aumento de riqueza del
5. tripolifosfato sódico deseado, se ha observado que ocurre en atmósferas que contienen solamente 27 mm de vapor de agua. Sin embargo, ésto no es habitual y generalmente se requieren mayores cantidades de agua con columnas de capa flúida y hornos rotatorios para conseguir aumentos de riqueza.
10. Cuando el presente procedimiento se lleva a cabo en una columna de capa flúida, el tripolifosfato sódico se suspende en la capa mediante una corriente de aire fluidificador calentado, que pasa ascendentemente a través de la capa. La atmósfera en la
15. capa flúida se controla regulando la cantidad de agua introducida en el gas fluidificante de flujo ascendente. La capa puede calentarse por medio de un calentador externo que la rodee y/o precalentando el gas
20. fluidificador.
25. Cuando se emplea un horno rotatorio como equipo calentador para llevar a cabo el presente procedimiento, el tripolifosfato sódico se introduce por un extremo de un horno rotatorio calentado y se retira del extremo opuesto. Durante su paso a través del horno, el tripolifosfato sódico se calienta a las temperaturas requeridas y la atmósfera del horno se controla regulando la cantidad de vapor de agua que se introduce en la corriente de aire que entra en el horno. El
30. calentamiento del horno puede efectuarse mediante en-

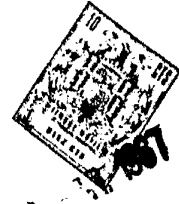
337673



cendido interno o calentamiento externo de las paredes del horno.

5. Cuando se emplean columnas de capa flúida u hornos rotatorios para llevar a cabo el presente procedimiento, el contenido en vapor de agua de la atmósfera ha de ser del orden de 50 mm aproximadamente o más, siendo preferible de 100 mm o más. Se prefieren contenidos en vapor de agua de hasta 760 mm, para facilitar la operación, porque no se requiere ningún equipo productor de presión. El uso de contenidos en vapor de agua superiores a 760 mm producirán el incremento en el ensayo buscado, pero requiere el uso de equipo calentador que funcione a presiones superatmósfericas y por consiguiente no es económicamente factible.
10. Las temperaturas empleadas en la realización del presente procedimiento usando capas flúidas u hornos rotatorios, pueden variar entre 350 y 550°C, pero son preferibles temperaturas de 400 a 500°C aproximadamente.
15. El efecto del tiempo de calentamiento en presencia de vapor de agua depende del tamaño de partícula del tripolifosfato, de la presión de vapor de agua y de la temperatura. Ordinariamente, se requieren por lo menos, 15 minutos para obtener un incremento adecuado en la riqueza y son preferibles tiempos de calentamiento de 30 a 120 minutos.
20. En la práctica del presente procedimiento, usando un tripolifosfato sódico, el material de alimentación puede ser en polvo o granular. El incremento máximo en la riqueza, se obtiene cuando el producto
- 25.
- 30.

337673



está en forma de polvo, particularmente de -100 mallas. El tripolifosfato sódico granular (+100 mallas) muestra una mejora en la riqueza cuando se trata mediante el presente procedimiento, pero el tripolifosfato en polvo de -100 mallas muestra un incremento que es doble del obtenido con tripolifosfato sódico granular.

5.

El presente procedimiento para elevar la riqueza no forma parte del procedimiento de fabricación del tripolifosfato por sí mismo. Se pretende que constituya una operación de tratamiento secundario en el equipo cuando puedan controlarse cuidadosamente la temperatura y el contenido en vapor de agua de la atmósfera en el equipo de calentamiento. El incremento de la riqueza que se produce eleva a aquélla hasta un

10.

15.

7%; así, un tripolifosfato sódico de una riqueza del 90% puede incrementarse fácilmente mediante este procedimiento a un tripolifosfato sódico de una riqueza del 97%. Aunque ésto puede parecer un incremento numérico muy pequeño en el ensayo, representa una conversión del 70% de los contenidos en tripolifosfatos no

20.

sódicos existentes en el producto en tripolifosfato sódico. Así, el procedimiento reduce los contenidos de no tripolifosfatos del producto en un 70%. Esto tiene por resultado la recuperación de cantidades no-

25.

tables de tripolifosfato sódico, debido a la gran cantidad de tripolifosfato sódico que se obtiene para su consumo en la industria de los detergentes.

30.

Como con este procedimiento se calienta el tripolifosfato sódico a temperaturas en las que puede tener lugar la conversión de la Forma II a la Forma I,

337673



5. es aconsejable seleccionar una temperatura a la que se obtenga la Forma deseada. La exacta temperatura de cambio de Forma depende de la cantidad de vapor de agua presente en la atmósfera del equipo de tratamiento, del tamaño de malla del tripolifosfato sódico tratado y de la temperatura de tratamiento.

10. El tripolifosfato metálico alcalino que se recupera no posee un contenido en agua apreciablemente diferente respecto a la alimentación de tripolifosfato precursora. En el presente procedimiento, la alimentación de tripolifosfato no es empapada en agua ni pulverizada de ningún modo con dicho líquido para efectuar el aumento de riqueza. El incremento se obtiene simplemente controlando el contenido en vapor de agua de la atmósfera en contacto con el tripolifosfato durante la operación de calentamiento.

15. Aunque este tratamiento ha resultado ser particularmente adecuado en el tratamiento de tripolifosfato sódico, puede tratarse de manera análoga tripolifosfato potásico, que se produce de modo similar. La elevación de la riqueza de la sal potásica por este procedimiento se consigue bajo las mismas condiciones de tratamiento que la sal sódica. Sin embargo, el incremento de la riqueza es algo inferior con la sal potásica que con la sal sódica.

20. Los siguientes ejemplos se ofrecen para ilustrar la presente invención, pero no deberán considerarse limitativos de ella.

EJEMPLO 1 -

30. Se preparó tripolifosfato sódico mediante

- 9 -
337673

7 MAR



- el siguiente procedimiento comercial típico. Se añadieron ceniza de sosa y ácido fosfórico a agua en cantidad suficiente para que la solución final tuviese una relación molar entre sodio y fósforo de 1,67/1
5. aproximadamente y una densidad de 55° Baumé. El calor de reacción fue suficiente para incrementar la temperatura de la solución a 100°C aproximadamente y separar la mayor parte del dióxido de carbono. La solución resultante se introdujo en un secador para separar el agua libre y los ortofosfatos secos se calentaron adicionalmente mediante exposición a gases calientes, hasta que la temperatura del producto fue de 500°C aproximadamente. El producto fue luego enfriado, reducido de tamaño y transportado a un recipiente de almacenamiento. El producto experimentó un aumento de riqueza del 87 al 92% aproximadamente de contenido en tripolifosfato sódico, comprendiendo el resto principalmente pirofosfato sódico y metafosfato sódico.
- 10.
- 15.
20. EJEMPLO 2 -
- Se molió tripolifosfato sódico, preparado como se describe en el ejemplo 1, a un tamaño de partícula tal que todo el material pasase a través de una criba standard estadounidense nº 16, siendo retenido aproximadamente un 60% en una criba estadounidense nº 100 y pasando un 40% a través de esta última criba. Se efectuó una serie de operaciones en las que se introdujeron aproximadamente 1200 gramos de este producto en una columna de sólidos fluidificados, aproximadamente de 76 milímetros de diámetro y 2'10 metros
- 25.
- 30.

337673



- de altura, presentando un fondo cónico. Se pasó aire caliente ascendentemente a través de la columna a una velocidad suficiente para mantener las partículas en estado fluidificado. La temperatura del aire fue ajustada para alcanzar la temperatura deseada del producto para cada operación (entre 350 y 510°C aproximadamente). Se introdujo dosificadamente vapor de agua en la corriente de aire a un ritmo preestablecido necesario para mantener la deseada presión del vapor de agua en cada operación (entre 100 y 350 mm Hg aproximadamente). Después del tratamiento durante el período deseado de tiempo, se retiró del aparato el producto o una muestra, se enfrió y analizó para determinar los efectos del tratamiento. El exacto tamaño de malla, temperatura, presión del vapor de agua y tiempo de tratamiento empleados para cada operación se enumeran en la Tabla I, junto con los ensayos del producto.

EJEMPLO 3 -

- Se molió tripolifosfato sódico, preparado como se describe en el ejemplo 1, a un tamaño de partícula tal que todo el material pasase a través de una criba standard estadounidense nº 8, pasando aproximadamente 1/3 a través de una criba del nº 20, pero siendo retenido en una criba del nº 100, y pasando un tercio a través de la criba nº 100. Se efectuó una serie de operaciones en la que este producto fue calentado a la temperatura deseada, (entre 400 y 505°C) y luego se introdujo a través de un alimentador en forma de embudo en la parte superior de una columna de 152 milímetros de diámetro y 304 milímetros de



337673

- altura. El material de la columna fue mantenido a la temperatura deseada por medio de calentadores eléctricos de pared. Se introdujo vapor de agua o aire húmedo a través de una tobera en el fondo de la columna para mantener la presión de vapor de agua deseada dentro de la columna. El producto fue descargado a través de una válvula situada en el cono inferior, al mismo ritmo con que se introdujo en la parte superior de la columna, manteniendo a ésta llena con 5 kilos aproximadamente de material a lo largo de la operación. El tiempo de permanencia del material dentro de la columna se controló mediante el ritmo con que se introdujo aquél en la parte superior de la columna y se retiró del fondo. Muestras tomadas de la descarga inferior de la columna fueron enfriadas y analizadas para determinar los efectos del tratamiento. El exacto tamaño de malla, temperatura, presión del vapor de agua y tiempo de tratamiento utilizados en cada operación se indican en la Tabla II, junto con los ensayos del producto.
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.

EJEMPLO 4 -

- Se efectuó una serie de operaciones usando tripolifosfato sódico preparado como se describe en el ejemplo 1 y molido a un tamaño de partícula como se describe en el ejemplo 3. Se usaron aproximadamente 13'5 kilos de tripolifosfato sódico para cada operación y se cargaron en un secador giratorio exteriormente calentado, aproximadamente de 304 milímetros de diámetro y 608 milímetros de longitud. El secador fue puesto en rotación entre 12 y 24 rpm para
- 25.
 - 30.

- 12 -
337673



5. voltear el material mientras se aplicaba calor a la cápsula del secador con 4 quemadores. Se pasó al interior del secador aire húmedo, calentado a 200-300°C con la presión del vapor de agua controlada al valor deseado (entre 50 y 355 mm Hg), a través de una tubería insertada en un árbol de sustentación hueco. El material se calentó a la temperatura deseada controlando los quemadores y, al cabo de un tiempo especificado, el producto fue retirado, enfriado y analizado para determinar los efectos del tratamiento. El exacto tamaño de malla, temperatura, presión del vapor de agua y tiempo de tratamiento utilizados en cada operación se indican en la Tabla III, junto con los ensayos del producto.
- 10.
15. EJEMPLO 5 -
20. Se preparó tripolifosfato potásico mediante el siguiente procedimiento comercial típico. Se añadieron hidróxido potásico y ácido fosfórico a agua en cantidades suficientes para que la solución final tuviese una relación molar entre potasio y fósforo de 1,67/1 aproximadamente y una densidad de 55° Baumé aproximadamente. El calor de reacción fue suficiente para incrementar la temperatura de la solución a 100°C aproximadamente. La solución resultante
25. fue introducida en un secador para separar el agua libre y el ortofosfato seco se calentó adicionalmente mediante exposición a gases calientes, hasta que la temperatura del producto fue de 500°C aproximadamente. El producto fue luego enfriado, reducido de tamaño y transportado a un recipiente de almacena-
- 30.

337673



- miento. El producto resultó variar en su exactitud entre el 85 y el 90% aproximadamente de tripolifosfato potásico, comprendiendo el resto principalmente pirofosfato potásico y metafosfato potásico. Una
5. muestra de 13'5 kilos aproximadamente del producto tripolifosfato potásico fue tratada de la manera descrita en el ejemplo 4. El exacto tamaño de malla, temperatura, presión del vapor de agua y tiempo de tratamiento utilizados se indican en la Tabla
10. III, operación 9.

337673

TABLA I



Opera ción Nº	Tamaño de malla	Vapor de agua (mm.Hg)	Tempe- ratu- ra (°C)	Tiempo (minutos)	E n s a y o		
					Inicial	Después del tratamiento	Incre- mento
1.	+ 100	250-300	435	90	88.7	91.8	3.1
2.	- 100	250-300	435	90	90.9	95.8	4.9
3.	- 100	250-300	500	55	88.8	96.3	7.5
4.	+ 100	100-150	490	60	86.2	89.3	3.1
5.	- 100	100-150	490	60	87.8	93.0	5.2
6.	- 100	100-150	495	120	87.8	96.4	8.6
7.	- 100	100-150	506	50	88.8	96.0	7.2

337673



TABLA II.

Opera ción Nº	Tamaño de malla	Vapor de agua (mm.Hg)	Tempera tura (°C)	Tiempo (minutos)	E n s a y o		
					Inicial	Después del tratamiento	Incre mento
1.	+ 100	567	485	58	89.3	92.0	2.7
2.	- 100	567	485	58	91.9	96.9	5.0
3.	- 100	567	485	60	90.9	97.4	6.5
4.	- 100	567	491	66	90.9	97.5	6.6
5.	+ 100	567	480	70	88.7	91.8	3.1
6.	- 100	567	480	70	90.9	97.3	6.4
7.	- 100	355	450	50	89.0	94.6	5.6
8.	- 100	355	482	65	89.0	94.7	5.7
9.	+ 100	200	495	80	87.5	92.7	4.2
10.	- 100	200	495	80	88.8	95.7	6.9
11.	- 100	100	500	70	90.0	96.3	6.3
12.	- 100	50	484	91	90.0	95.2	5.2

337673



TABLA III.

Opera- ción Nº	Tamaño de malla	Vapor de agua (mm.Hg)	Tempe- ratur- ra (°C)	Tiempo (minutos)	E n s a y o		
					Inicial	Después del tratamiento	Incre- mento
1.	+ 100	760	460	60	90.0	95.1	5.1
2.	+ 100	355	400	120	89.9	94.5	4.6
3.	+ 100	200	490	60	89.9	95.4	5.5
4.	+ 100	27	410	120	89.9	93.9	3.0
5.	- 100	634	455	120	90.8	97.4	7.8
6.	- 100	526	440	120	89.5	97.0	7.5
7.	- 100	355	400	120	91.1	97.9	6.8
8.	- 100	200	400	120	91.1	98.0	6.9
⊗ 9.	+ 100	760	430	60	87.1	92.6	5.5

⊗ Se trató tripolifosfato potásico en esta operación en lugar de tripolifosfato sódico.

337673



- N O T A -

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de

5. Invención, por 20 años en España: "PROCEDIMIENTO PARA ELEVAR LA RIQUEZA DE UN TRIPOLIFOSFATO METALICO ALCALINO"; caracterizándose por lo siguiente:
- 10.

1ª.- Procedimiento para elevar la riqueza de un tripolifosfato metálico alcalino, seleccionado entre el grupo consistente en tripolifosfato sódico y tripolifosfato potásico en una mezcla producto que contiene, por lo menos, un 85% aproximadamente de dicho tripolifosfato metálico alcalino, producido por calentamiento de una mezcla de ortofosfatos con una relación entre átomos metálicos alcalinos y átomos de fósforo de 5 a 3 aproximadamente, caracterizado porque comprende el calentamiento de dicha mezcla en una atmósfera que contiene vapor de agua en una cantidad suficiente para producir una presión parcial de 27 mm de mercurio aproximadamente, por lo menos, a una temperatura de 350 a 550°C aproximadamente, durante un período de unos 15 minutos por lo menos.

15.

20.

25.

2ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el vapor de agua tiene una presión parcial de 100 a 760 mm aproximadamente.

30.

3ª.- Procedimiento, según la reivindicación



337673

1ª, caracterizado porque la temperatura es de 400 a 500°C aproximadamente.

5.

4ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el tiempo de calentamiento es de 30 a 120 minutos aproximadamente.

5ª.-"Procedimiento para elevar la riqueza de un tripolifosfato metálico alcalino"; tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria.

10.

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

Madrid,

7 MAR. 1967

FMC CORPORATION,

J. GOMEZ ACEBO Y MODET

p.p. Firmado: F. Hernández Rutz