



23

PATENTE DE INTRODUCCION

338425

M E M O R I A D E S C R I P T I V A

S o b r e :

"PROCESO PARA LA PURIFICACION DEL ACIDO FOSFORICO OBTENIDO
POR EL PROCEDIMIENTO DE VIA HUMEDA".

Solicitante: La compañía israelí: ISRAEL MINING INDUSTRIES-
INSTITUTE FOR RESEARCH AND DEVELOPMENT, domi-
ciliada en Haifa Bay (próxima a Ir Ganim) -
HAIFA (Israel)

338425

23



Esta invención tiene por objeto proveer un proceso para purificar y concentrar el ácido fosfórico del proceso de vía húmeda mediante extracción con disolvente. En conexión con esta invención, el término "ácido fosfórico del proceso de vía húmeda" indica tanto las mezclas acuosas de descomposición producidas por la acción del ácido sulfúrico o del hidrociorhídrico sobre el fosfato de roca, como el ácido fosfórico acuoso crudo, denominado algunas veces como "ácido del filtro" recuperado del lodo obtenido por la descomposición del fosfato de roca con ácido sulfúrico.

El ácido fosfórico del proceso de vía húmeda es fabricado normalmente mediante la descomposición del fosfato de roca con ácido sulfúrico. Contiene una alta proporción de diversas impurezas que han de ser eliminadas si el uso a que se destina el ácido fosfórico exige un alto grado de pureza en éste. También, y para muchos fines, el ácido fosfórico tiene que estar más concentrado de lo que está en su estado original crudo. Métodos para la purificación de este tipo de ácido fosfórico del proceso de vía húmeda por medio de extracción con disolventes, han sido ya sugeridos en la literatura, pero no han sido aceptados en la práctica, en parte, por el motivo de que se han propuesto disolventes inadecuados, y en parte también, debido a que no han sido bien comprendidas las condiciones óptimas de la extracción.

En relación con otro tipo de ácido fosfórico de proceso en mojado, el cual ha sido obtenido mediante la descomposición de fosfato de roca con ácido hidrociorhídrico acuoso, ha sido ya aplicada con éxito la extracción



338425

con disolvente para recuperar ácido fosfórico concentrado de un alto grado de pureza de la mezcla acuosa de la descomposición. A este fin, han resultado particularmente adecuados dos tipos de disolventes, a saber:

5. a) alcoholes alifáticos bajos y quetonas, los cuales, bajo las condiciones de extracción, son solo parcialmente miscibles con agua y presentan una capacidad extractora preferencial para el ácido fosfórico;
10. b) amidas de ciertos tipos descubiertas, por ejemplo, en la especificación de la patente israelí N°15920, patente inglesa N° 933,156 y patente alemana N° 1.161.865.

Los fosfatos trialquilo han sido también sugeridos para el mismo fin.

15. La posibilidad de extracción del ácido fosfórico de la fase acuosa por el disolvente depende, principalmente, del coeficiente de distribución del ácido fosfórico entre las fases acuosa y disolvente. La magnitud de este
20. coeficiente viene determinada por un número de variables, una de las cuales es la concentración del P_2O_5 en la fase acuosa. Esta concentración cae, por supuesto, con el transcurso de la operación de extracción, la cual, por tanto, no puede ser continuada económicamente más allá de un cier
 25. to punto. La concentración inicial de P_2O_5 de la mezcla acuosa de ácido fosfórico obtenida con ácido hidrociorhídrico es baja y, por tanto, menos favorable desde el punto de vista del coeficiente de distribución que lo es el ácido fosfórico del proceso en mojado obtenido con ácido sulfúri
 30. co. Esto es debido al hecho de que la descomposición del -

338425



fosfato de roca puede ser efectuada con ácido sulfúrico concentrado, en cambio la más alta concentración del ácido hidrociorhídrico disponible es del orden del 36%, por lo que se introduce en el licor una cantidad considerable de agua.

5. De acuerdo con ésto, el licor de descomposición del fosfato producido con ácido hidrociorhídrico tiene raramente un contenido de P_2O_5 mayor que el de unos 135 gramos por litro, mientras que el ácido fosfórico del proceso en mojado producido con ácido sulfúrico tiene frecuentemente un contenido
10. de P_2O_5 tan alto como el de 350 gramos por litro en el estado crudo, e incluso mayor después de haber sido concentrado. Este es uno de los motivos por el que sería deseable aplicar también técnicas de extracción con disolvente al ácido fosfórico del proceso en mojado obtenido con ácido sulfúrico.
15. Existen también razones de un carácter más económico, como por ejemplo, las disponibilidades respectivas de los ácidos hidrociorhídricos y sulfúrico en el lugar en que se efectúa la descomposición del fosfato de roca.

- La invención está basada en la nueva observación de
20. que un ácido fosfórico de alto grado de pureza puede ser recuperado mediante extracción con disolvente del ácido fosfórico del proceso en mojado fabricado con la ayuda de ácido sulfúrico, si la extracción se efectúa en presencia de cloruro cálcico en la fase acuosa, y de cloruro de hidrógeno en
 25. la fase acuosa y/o en la fase disolvente, y si el contenido inicial de P_2O_5 de la fase acuosa no es inferior a unos 130, ni es superior a unos 450 gramos por litro, y si la concentración mínima de cloruro cálcico está adaptada al contenido en P_2O_5 siendo no inferior a 110 gramos por litro para el
 30. más alto contenido inicial de P_2O_5 y no inferior a 250 gramos por litro para el más bajo contenido inicial de P_2O_5 .



338425

En esta forma puede conseguirse una alta eficiencia en la recuperación del P_2O_5 aun cuando el contenido de éste en la fase acuosa sea inicialmente bajo o haya descendido en el curso de la extracción.

Aunque en el proceso de acuerdo con esta invención

5. la presencia de cloruro cálcico en la fase acuosa incrementa el coeficiente de distribución del H_3PO_4 entre las fases disolvente y acuosa (en favor de la fase disolvente) con contenidos bajos y medios de P_2O_5 en la fase acuosa, el cloruro cálcico disminuye el coeficiente de distribución con
10. contenidos muy altos de P_2O_5 en la fase acuosa. El proceso de acuerdo con esta invención es, por tanto, aplicable económicamente sólo dentro de un cierto rango de contenidos de P_2O_5 en la fase acuosa, siendo dicho rango el antes indicado, o sea de unos 130 a unos 450 gramos por litro.
15. Las necesidades de cloruro cálcico de la fase acuosa en el proceso de acuerdo con esta invención es inversamente proporcional al contenido inicial de P_2O_5 en la fase acuosa.

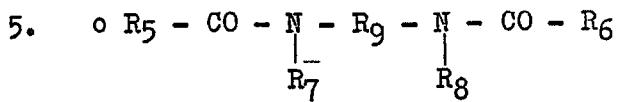
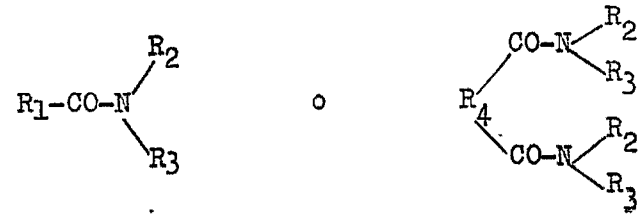
20. La cantidad de ácido hidróclorhídrico que debe encontrarse presente en el sistema durante la extracción, es ventajosamente, del orden de 30 a 70 gramos de HCl por litro de la fase acuosa para cada 150 gramos de $CaCl_2$.

25. Los disolventes adecuados para su empleo en el proceso de la presente invención, son sustancialmente los mismos que antes se mencionaron, esto es, quetonas, y alcoholes alifáticos bajos, los cuales, bajo las condiciones del sistema de extracción, presentan una limitada miscibilidad con el agua, especialmente los que contienen de 4 a 6 átomos de carbono como, por ejemplo, la ciclohexanona, butanol, alcohol amílico, alcohol isoamílico; los fosfatos trialquilo
- 30.



338425

que contengan de 2 a 8 átomos de carbono en cada grupo alquilo por ejemplo, fosfato tributilo; y las amidas de la fórmula general:



en las que R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, y R₈ son radicales hidrogenos o hidrocarburos alifáticos, o R₂ y R₃ forman un sistema de anillo heterocíclico juntamente con el átomo de hidrógen

10. al que están unidos, y R₉ es un radical hidrocarburo alifático divalente.

El ácido fosfórico puede ser recuperado del extracto disolvente separado de la fase acuosa de cualquiera de las formas adecuadas, por ejemplo, mediante la eliminación del disolvente por destilación o contra-extracción con agua, y la sub

15. siguiente separación del ácido hidrociorhídrico por destilación. El ácido fosfórico recuperado asi del extracto esta virtualmente exento de todas las impurezas contenidas en la fase acuosa de la cual ha sido recuperado. Además, mediante el -

20. paso de destilación final, por el que se separa el ácido hidrociorhídrico, el ácido fosfórico adquiere una concentración mucho mayor que la que tenia inicialmente en la fase acuosa, Los iones de sulfato no pasan a la fase disolvente.

El proceso preconizado en esta invención puede ser -

25. llevado a efecto en varias formas. En una primera incorporación de la invención, el ácido fosfórico del proceso en mojado producido con ácido sulfúrico,

28. co, es mezclado con la cantidad calculada de cloruro cálcico,

338425

20



y la mezcla se somete a extracción con disolvente. Como quiera que el ácido fosfórico contiene normalmente algo de ácido sulfúrico libre, al menos una parte de la cantidad de ácido clorhídrico necesaria en la extracción, es producida normalmente en forma directa por la adición de cloruro cálcico.

5. En otra realización de la invención, el fosfato de roca es descompuesto en parte con ácido sulfúrico y en parte ácido hidrociorhídrico acuoso, produciéndose un licor combinado de descomposición que contiene la deseada proporción de P_2O_5 y las cantidades requeridas de cloruro de calcio y de ácido hidrociorhídrico libre, y este licor combinado es sometido a extracción con disolvente. Las respectivas cantidades de fosfato de roca a descomponer con ácido sulfúrico y ácido hidrociorhídrico, se calcularán de acuerdo con la composición del fosfato de roca y la composición deseada del licor combinado de descomposición. Por ejemplo, del requerimiento total de ácido para la descomposición, el equivalente del 75 al 25 por ciento puede consistir en ácido sulfúrico, y del 25 al 75 por ciento, equivalente, por ciento, de ácido hidrociorhídrico.

10. También esta segunda incorporación de la invención puede ser llevada a efecto en diversas formas. Así, en una de ellas, unas partes de fosfato de roca son descompuestas por separado con ácido sulfúrico y ácido hidrociorhídrico, respectivamente, y se combinan los licores de descomposición.

15. En otra de las formas, la misma porción de fosfato de roca se pone en reacción con ácido sulfúrico y ácido hidrociorhídrico, bien sea al mismo tiempo o sucesivamente.

20. En la Tabla que sigue se anotan los resultados de un número de mediciones que muestran la influencia del cloruro

338425



ro de cálcio sobre el coeficiente de distribución del H_3PO_4 - en la fase orgánica acuosa para diferentes contenidos de H_3PO_4 en el ácido fosfórico del proceso en mojado:

Tabla

5.	Test N°	Mezcla alimentada H_3PO_4	% en peso $CaCl_2$	Coeficiente de distribución
	1	62,9	ninguno	0,68
	2	63,2	2,2	0,48
	3	48,9	ninguno	0,41
	4	48,9	9,7	0,37
10.	5	35,9	ninguno	0,21
	6	36,9	14,7	0,37
	7	34,9	5,6	0,23
	8	25,6	ninguno	0,08
	9	25,6	13,1	0,29

15. La pareja de test Nums, 1 y 2 e igualmente, la pareja 3 y 4, muestran que con una concentración de H_3PO_4 superior al 49% aproximadamente, la adición de $CaCl_2$ aminora el coeficiente de distribución. En un rango inferior, por ejemplo, en la vecindad del 35 al 36% de H_3PO_4 , la adición de $CaCl_2$ eleva

20. fuertemente el coeficiente de distribución, pero la proporción de $CaCl_2$ debe ser sustancial según se evidencia por el conjunto de tests 5, 6 y 7. Los tests de comparación 7 y 9 demuestran que una concentración más baja de H_3PO_4 (test 9) requiere una mayor adición de $CaCl_2$ que la exigida por una mayor concentración de H_3PO_4 (test 7), con objeto de conseguir un coeficiente de distribución de magnitud comparable.

25.

Esta invención se ilustra por medio de los Ejemplos que siguen, a los cuales no queda limitada. El ácido fosfórico del proceso en mojado utilizado en los Ejemplos 1 y 3 fue -

29.

338425

23 MAR



obtenido por descomposición del fosfato de roca con ácido sulfúrico y filtración del lodo de descomposición.

Ejemplo 1

- Se disolvieron 28,8 Kg de CaCl_2 anhidro en 100 Kg de ácido fosfórico del proceso en mojado conteniendo el 23% en peso de H_3PO_4 . La solución, que contenía 169 gramos por litro de P_2O_5 y 292 gramos por litro de CaCl_2 , fue alimentada a un extractor de fosfato que incluía una serie de mezcladores-sedimentadores, y fue puesta en contacto a contracorriente con 151 Kg de alcohol isoamílico acuoso conteniendo 7,5 Kg de HCl. La fase disolvente, conteniendo H_3PO_4 sustancialmente puro y algo de HCl, fue separada de la fase acuosa y lavada a contracorriente con agua, la cual, arrastró los ácidos. El disolvente fue re-circulado. El ácido fosfórico acuoso fué liverado del HCl y de algo de su contenido de agua mediante destilación. Resultó entonces altamente puro y con una concentración de H_3PO_4 de cerca del 80% en peso.

Ejemplo 2

- Se disolvieron 30 Kg de CaCl_2 anhidro en 100 Kg de ácido fosfórico del proceso en mojado, el cual tenía una concentración del 24,2% en peso de H_3PO_4 . La solución, la cual contenía 175 gramos por litro de P_2O_5 y 300 gramos por litro de CaCl_2 , fue introducida en un extractor de fosfato que incluía una serie de mezcladores-sedimentadores y puesta en contacto a contracorriente con 254 Kg de butanol acuoso que contenía 15,8Kg de HCl. El H_3PO_4 sustancialmente puro y algo del HCl pasaron de la fase acuosa a la fase disolvente, la cual, fue tratada después según se ha descrito en el Ejemplo 1.

Ejemplo 3

- Se mezclaron 26 Kg de ácido fosfórico del proceso en mojado, concentrado a una concentración de H_3PO_4 del 55% en

338425



peso, con 5,5 Kg de salmuera acuosa de cloruro cálcico al 45%. Esta mezcla fue sometida a extracción con 5l Kg de alcohol isoamílico mezclado con 2 Kg de HCl y 5 Kg de agua.

- El extracto del disolvente, conteniendo sustancialmente todo el H_3PO_4 contenido originalmente en la fase acuosa, así como algo del HCl, pero ninguna de las impurezas del ácido fosfórico del proceso en mojado, fué sometido a contra-extracción con agua obteniéndose 33 Kg de una fase acuosa que contenía 13 Kg de H_3PO_4 y 2 Kg de HCl. Este extracto acuoso fue sometido a destilación, con lo cual se eliminó todo el HCl y la mayoría del agua, quedando un residuo que consistía en ácido fosfórico sustancialmente puro con una fuerza del 90% en peso.

- El disolvente contra-extraído fue recargado nuevamente con HCl y recirculado con otra tanda de ácido fosfórico del proceso en mojado que iba a ser extraído.

- El residuo acuoso de la extracción con disolvente contenía cloruro cálcico y las impurezas del ácido fosfórico original del proceso en mojado. Fue neutralizado con piedra caliza, con lo que el fluoruro disuelto y las impurezas metálicas fueron precipitadas, procediéndose luego al filtrado de este residuo que, luego fue sometido a concentración por evaporación para la reconstitución de un 45% en peso de la salmuera de cloruro cálcico, la cual fue recirculada con otra tanda de ácido fosfórico del proceso en mojado sometida a extracción.

25. Ejemplo 4

- 254 Kg de una solución acuosa de HCl al 27% en peso fueron añadidos, en un digestor a 100 Kg de fosfato de roca calcinado con un contenido de P_2O_5 del 35%. El fosfato se disolvió rápidamente y después de 30 minutos de agitación, la mezcla acuosa de la reacción, que ascendía a 269 litros, conte

338425^{23 M}



nía 130 gramos de P_2O_5 y 384 gramos de $CaCl_2$ por litro.

En un digestor separado se mezclaron 93,4 Kg de H_2SO_4 al 97% con 100 Kg de fosfato de roca calcinado conteniendo un 35% de P_2O_5 , suspendido en el agua de lavado recirculada, y la mezcla fue agitada hasta que la reacción quedó sustancialmente terminada. La mezcla acuosa de la reacción tenía una concentración de P_2O_5 del 30% en peso.

Las dos mezclas acuosas de reacción fueron combinadas y filtradas. El filtrado, que contenía 160 gramos por litro de P_2O_5 y 236 gramos de $CaCl_2$, fué extraído en contracorriente con 750 Kg de alcohol isoamílico que contenía 64 Kg de agua y 32 Kg de HCl. La fase disolvente, conteniendo ácido fosfórico sustancialmente puro y algo de HCl, fue separada de la fase acuosa que contenía $CaCl_2$ HCl. El HCl de la fase acuosa fue recuperado por destilación.

Del extracto del disolvente, se separaron, mediante contra-extracción con agua, el H_3PO_4 y el HCl. El disolvente fue recirculado. El extracto acuoso, conteniendo H_3PO_4 en la proporción de 250 gramos de P_2O_5 por litro, algo de ácido hidrociorhídrico y algo de disolvente residual fué sometido a destilación y evaporación para separar sus componentes. El residuo fue un ácido fosfórico altamente puro con un contenido del 95% en peso de H_3PO_4 .

Ejemplo 5

103 Kg de una solución acuosa al 32% de HCl fueron añadidos a 100 Kg de fosfato de roca que contenían, aproximadamente, un 35% de P_2O_5 , y la mezcla fue agitada durante 30 minutos. Luego, se añadieron a la mezcla de reacción 47,8 Kg de H_2SO_4 al 97% diluido con 45 litros de agua, y se continuó la agitación durante una hora. La mezcla acuosa de la reacción

338425 23



fué sometida a filtración.

El filtrado, que contenía unos 217 gramos de P_2O_5 - por litro, fue extraído en contracorriente con 300 Kg de buta-
nol que contenía 32 Kg de HCl y 32 Kg de agua. El extracto -
5. fue tratado después según se ha descrito en el Ejemplo 4.

N O T A

La Patente de Introducción que se solicita por diez años, para España, de acuerdo con la vigente Legislación debe
rá recaer sobre: "PROCESO PARA LA PURIFICACION DEL ACIDO FOS-
10. FORICO OBTENIDO POR EL PROCEDIMIENTO DE VIA HUMEDA", citándose como fuente de procedencia la Patente de Invención en Fran-
cia número 973.802, a favor de la firma solicitante, según -
las características esenciales de las siguientes:

R E I V I N D I C A C I O N E S

15. 1ª.- Proceso para la purificación del ácido fosfóri-
co obtenido por el procedimiento de vía húmeda, cuyo proceso
comprende la recuperación de ácido fosfórico concentrado y -
purificado por extracción con disolvente a partir de ácido -
fosfórico en un proceso de vía húmeda, obtenido por la descom-
20. posición de fosfato de roca con ácido sulfúrico, y está espe-
cialmente caracterizado porque la extracción se efectúa median-
te un disolvente, el cual, bajo las condiciones de extracción,
es solo parcialmente miscible con agua, efectuándose dicha -
extracción en una fase acuosa consistente en ácido fosfórico
25. del proceso en mojado, conteniendo inicialmente de 130 a 450
gramos de P_2O_5 por litro, ácido hidrociorhídrico libre y clo-
ruro de calcio en concentración adaptada al contenido en P_2O_5
que no será inferior a 110 gramos por litro para el más alto
contenido inicial de P_2O_5 , y no por debajo de 250 gramos por
30. litro para el más bajo contenido inicial de P_2O_5 .

338425



2ª.- Proceso para la purificación del ácido fosfórico obtenido por el procedimiento de vía húmeda, de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque el contenido de ácido hidrociorhídrico del sistema de extracción está en la relación de 30 a 70 gramos de HCl por litro de fase acuosa para cada 100 gramos de CaCl_2 contenidos en esta última.

3ª.- Proceso para la purificación del ácido fosfórico obtenido por el procedimiento de vía húmeda, de acuerdo con las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque el ácido fosfórico del proceso en mojado producido con ayuda de ácido sulfúrico es mezclado con la cantidad calculada del cloruro cálcico y la mezcla es sometida a extracción con disolvente.

4ª.- Proceso para la purificación del ácido fosfórico obtenido por el procedimiento de vía húmeda, de acuerdo con las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque el fosfato de roca se descompone en parte con ácido sulfúrico y en parte, con ácido hidrociorhídrico acuoso produciéndose un licor combinado de descomposición que contiene la porporción de seada de P_2O_5 y las cantidades requeridas de cloruro cálcico y ácido hidrociorhídrico libre, y sometiéndose este licor combinado a extracción con disolvente.

5ª.- Proceso para la purificación del ácido fosfórico obtenido por el procedimiento de vía húmeda, de acuerdo con la reivindicación 4, caracterizado porque ciertas partes de fosfato de roca son descompuestas separadamente con ácido sulfúrico y ácido hidrociorhídrico, respectivamente y los licores de descomposición son combinados y sometidos a extracción con disolvente.

6ª.- Proceso para la purificación del ácido fosfórico obtenido por el procedimiento de vía húmeda, de acuerdo

338425

23

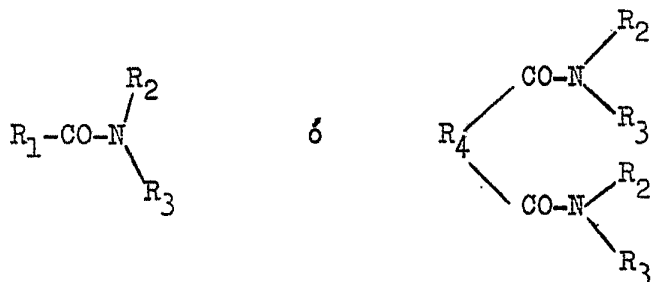


con la reivindicación 4, caracterizado porque la misma tanda de fosfato de roca se pone en reacción con ácido sulfúrico y con ácido hidrociorhídrico, bien sea al mismo tiempo o bien sucesivamente, y sometién dose el licor de descomposición a -
 5. extracción con disolvente.

7^a.- Proceso para la purificación del ácido fosfórico obtenido por el procedimiento de vía húmeda, de acuerdo con las reivindicaciones, 4, 5, ó 6, caracterizado porque el requerimiento total de ácido de la descomposición del fosfato de roca, equivalente del 75 al 25 por ciento, consiste en -
 10. ácido sulfúrico, y el equivalente del 25 al 75 por ciento - consiste en ácido hidrociorhídrico.

8^a.- Proceso para la purificación del ácido fosfórico obtenido por el procedimiento de vía húmeda, de acuerdo
 15. con cualquiera de las reivindicaciones de la 1 a la 7, caracterizado porque el disolvente utilizado para la extracción es una quetona o un alcohol alifático que tengan de 4 a 6 átomos de carbono, o un fosfato trialquilo que tenga de 2 a 8 átomos de carbono en cada grupo alquilo.

20. 9^a.- Proceso para la purificación del ácido fosfórico obtenido por el procedimiento de vía húmeda, de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones de la 1 a la 7, caracterizado en que el disolvente utilizado para extracción es - una amida de la fórmula general:



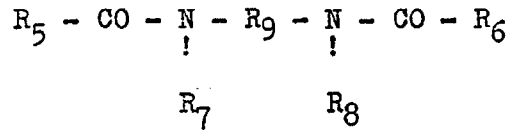
25.



338425

23

6



5. en la cual R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, y R₈ son radicales de hidrógenos o hidrocarburos alifáticos, o R₂ y R₃ forman un sistema de anillo heterocíclico juntamente con el átomo de nitrógeno al que están unidos, y R₉ es un radical hidrocarburo alifático divalente.

10. 10^a.- Proceso para la purificación del ácido fosfórico obtenido por el procedimiento de vía húmeda, de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones de la 1 a la 9, - caracterizado en que el extracto es sometido a una contraextracción de agua para la separación del ácido fosfórico y del ácido hidrociorhídrico del disolvente, siendo el ácido hidrociorhídrico separado del extracto acuoso por medio de la destilación.

11^a.- PROCESO PARA LA PURIFICACION DEL ACIDO FOSFORICO OBTENIDO POR EL PROCEDIMIENTO DE VIA HUMEDA.

Según queda sustancialmente descrito en la presente

.../...

338425

23



te memoria que consta de dieciseis hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 23 MAR. 1967

ISRAEL MINING INDUSTRIES-INSTITUTE FOR
RESEARCH AND DEVELOPMENT

P. P. FRANCISCO GARCIA CABRERIZO
P. P.

Firmado: M.^a Dolores Jorguera