



342080

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

por VEINTE años

cuyo privilegio se solicita para España,
sus territorios y plazas de soberanía, a
favor de:

OFFICE NATIONAL INDUSTRIEL DE L'AZOTE

entidad francesa, domiciliada en Toulouse,
Francia, relativa a:

"PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE ACIDO POS
FORICO"

=====

Inventores: Robert Amanrich y Gilbert Cousserans

Prioridad: Solicitud de patente en Francia nº
PV. 68.128 de fecha 5 Julio 1966.



342080

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a un procedimiento perfeccionado para la producción de ácido fosfórico prácticamente puro por extracción de las soluciones que resultan del ataque nítrico de los minerales fosfatados, por medio de solventes orgánicos polares. - - - - -

5.

Se sabe que el ataque de los fosfatos naturales, por el ácido nítrico, para la fabricación de ácido fosfórico presenta la ventaja de producir nitrato de calcio que constituye un subproducto de valor para la industria de los abonos. El interés de esta técnica permanece, no obstante, estrechamente ligado a la economía de los procedimientos utilizados para separar, por una parte, esta sal de las soluciones ácidas clarificadas y por otra parte el ácido nítrico del ácido fosfórico. - - - - -

10.

15.

Es posible prever la separación del nitrato de calcio por cristalización a baja temperatura pero esta técnica operatoria no permite eliminar completamente ni el nitrato de calcio ni las otras impurezas que provienen de las rocas fosfatadas y que están constituidas principalmente por compuestos de flúor, hierro, aluminio y titanio. - - - - -

20.

Importantes trabajos se han consagrado, en el curso de estos últimos años, a la extracción selectiva del ácido fosfórico por la utilización de solventes orgánicos polares



342080

en los cuales solamente los ácidos fosfóricos y nítricos sean solubles. Se han propuesto varios procedimientos, basados en la utilización de ciertos alcoholes alifáticos primarios o secundarios, abundantes en el mercado de los productos químicos, tales como alcoholes butílico o amílico, que presentan a la vez una gran selectividad y una pequeña miscibilidad en el agua en las condiciones particulares de utilización. - -

5.

Una variante de este tipo de procedimientos consiste en separar en una primera fase una fracción importante del nitrato de calcio por refrigeración del medio de ataque seguido de un escurrido, lo que permite obtener aguas madres con mayor concentración de ácido fosfórico. - - - - -

10.

Según una primera modalidad de la presente invención, la eliminación preliminar del nitrato de calcio inicialmente presente en la solución de ataque es elevada a un grado óptimo de aproximadamente 95%, procediendo sucesivamente a dos cristalizaciones cuya temperatura está respectivamente comprendida entre 10 y 0°C y después entre -5 y -15°C, seguidas cada una de un escurrido. Una eliminación más completa no es deseable puesto que ello entrañaría una disminución de la concentración de anhídrido fosfórico, tal como se muestra en la curva, de los porcentajes de P₂O₅ en el extracto bruto en función del contenido de (NO₃)₂Ca de la mezcla a extraer, representada en la figura 1 anexa a la presente descripción, y correspondería a un incremento del consumo de energía en forma de frigorías y de vapor. - - -

15.

20.

25.

La elección de un grado óptimo para la separación del nitrato de calcio presenta las ventajas de permitir, por



5 JI

342080

una parte la obtención de un extracto final con mayor concentración de ácido fosfórico, conuaciendo así a una apreciable economía de vapor y, por otra parte, reducir el contenido de ácido nítrico del solvente de donde resulta una substancial economía de solvente y una separación ulterior más fácil entre los ácidos nítrico y fosfórico. - - - - -

Según una segunda modalidad de la invención, se ha encontrado que era preferible elegir el solvente utilizado para la extracción de los ácidos, a partir de las aguas madres salidas del escurrido final del licor de ataque, entre los alcoholes terciarios, con preferencia a los alcoholes primarios y secundarios cuya utilización ha sido anteriormente descrita. En efecto, la resistencia de los alcoholes terciarios a la oxidación nítrica se encontró muy superior a la de los alcoholes primarios y secundarios, siendo esta propiedad particularmente ventajosa para las operaciones de recuperación del solvente que se realizan por destilación azeotrópica. Además, la utilización de un alcohol terciario, tal como el alcohol amílico terciario, entraña una disminución de los volúmenes de solvente puestos en circuito y permite obtener unas concentraciones más elevadas de ácido fosfórico y llegar a una substancial reducción del consumo de vapor. - - - - -

Se han resumido en la tabla I los resultados comparativos obtenidos por la extracción en siete etapas por medio de tres solventes alcohólicos diferentes que ponen en evidencia la superioridad de los alcoholes terciarios y, en particular, del alcohol amílico terciario. Las soluciones de ataque nítrico de las rocas fosfatadas, que resultan del tratamiento previo de cristalización en un primer estadio a +62°C y de un

POOR QUALITY



5 JU

342080

escurrido, que han sido sometidas a la extracción contiene:

- 19,1% de P_2O_5
- 23,0% de $(NO_3)_2Ca$
- 2,0% de NO_3H

5. Las condiciones operatorias elegidas que corresponden en todos los casos a un porcentaje de extracción de anhídrido fosfórico de 98%

Tabla I

Solvente	Relación ponderal alcohol	P_2O_5 % en el extracto
	----- mezcla a extraer	
Alcohol isobutílico	3,55	5,00
Alcohol C_5 OXO	4,10	4,16
Alcohol amílico terciario	3,07	5,70

La mayor resistencia química de los alcoholes terciarios junto a la limitación del volumen de los líquidos en circulación conducen a reducir muy sensiblemente el consumo de solvente. - - - - -

La invención se refiere igualmente a la separación final de los ácidos nítrico y fosfórico presentes en el extracto así obtenido. - - - - -

Es, en efecto, conocido que la extracción debe ser llevada en presencia de una cantidad importante de ácido nítrico que proviene del ataque inicial de las rocas fosfatadas de partida, y que acompaña al ácido fosfórico hasta el estadio del extracto acuoso final. Este último consiste en una solución diluida de la mezcla de estos ácidos cuya separación puede efectuarse por rectificación o, preferentemente,

342080



por extensión líquido-líquido con ayuda de un solvente secundario tal como una acetona o un éter. - - - - -

5. Se ha hallado, según la última modalidad de la invención, que ciertos ésteres orgánicos, utilizados como agentes de extracción de los ácidos nítrico y fosfórico, permitirían obtener resultados netamente superiores. Estos compuestos, poco miscibles en el agua, presentan una mejor resistencia química al ácido nítrico así como una selectividad considerablemente más elevada frente a los ácidos a separar.

10. De una manera general, los solventes de extracción secundaria de la invención se eligen entre los ésteres derivados de los ácidos monobifuncionales, alifáticos, cíclicos o cicloalifáticos saturados o no, tales como formiatos, acetatos, oxalatos, talatos, etc., y de alcoholes alifáticos, 15. cíclicos o cicloalifáticos saturados o no, tales como los alcoholes etílico, propílico, isopropílico, butílico, amílico, isoamílico, etc. - - - - -

20. Aunque todos los compuestos correspondientes a las características enunciadas anteriormente parten de los solventes secundarios de la invención, se utiliza preferentemente el acetato de butilo, producto económico y fácilmente disponible en el mercado. - - - - -

25. Los resultados experimentales obtenidos con varios solventes secundarios de la invención, comparados a diversas cetonas, reunidos en las tablas II y III se refieren a operaciones de extracción efectuadas respectivamente a partir de una mezcla que contiene en peso 10% de ácido fosfórico, 10% de ácido nítrico y 80% de agua, tratada con tres ve

**POOR
QUALITY**

342080

5 JUN



ces su peso de solvente (tabla II) y a partir de una mezcla ponderal de 30% de ácido fosfórico, 30% de ácido nítrico y 40% de agua tratada con dos veces su peso de solvente (tabla III). Dan testimonio de la sorprendente eficacia de los solventes secundarios de la invención. - - - - -

5.

Tabla II

	K_{NO_3H}	$K_{PO_4H_3}$	Selectividad
Metilisobutilcetona	0,255	0,012	20
Etilamilcetona	0,120	0,050	24
Diisobutilcetona	0,075	0,003	25
Heptilisobutilcetona	0,042	0,000	X
Acetato de propilo	0,350	0,010	35
Acetato de isopropilo	0,180	0,001	180
Acetato de butilo	0,297	0,007	42
Acetato de isoamilo	0,105	0,000	X

Tabla III

	K_{NO_3H}	$K_{PO_4H_3}$	Selectividad
Metilisobutilcetona	2,69	0,09	30,9
Etilamilcetona	2,35	0,03	78
Acetato de isopropilo	3,08	0,07	44
Acetato de butilo	2,70	0,006	450

342080

5 JUN



Se obtiene una buena separación entre los ácidos fosfórico y nítrico cuando la solución sometida a la extracción secundaria contiene un peso de agua comprendido entre 35 a 30%. Para contenidos inferiores, la miscibilidad del solvente en el agua resulta importante y cualquier separación cuantitativa resulta imposible, mientras que para contenidos superiores la separación es incompleta conteniendo el ácido fosfórico aún ácido nítrico. - - - - -

Además, conviene elegir entre 1 y 7, la relación ponderal solvente secundario/solución ácida, según la concentración total de ácido de la solución sometida a la extracción secundaria. A los contenidos de ácido total próximos al límite superior de 60 a 65% corresponden relaciones de solvente pequeñas y, inversamente, se tratarán soluciones que presentan concentraciones de ácido del orden de 20% en presencia de cantidades más importantes de solvente. A este respecto conviene destacar que la proporción relativa de los dos ácidos en la mezcla no tiene más que una influencia prácticamente despreciable y que solamente la concentración total de ácido constituye el factor determinante. - - - - -

El ejemplo de realización siguiente que se refiere al plano esquemático de la figura 2, anexo a la presente descripción, está dado a título estrictamente ilustrativo y en modo alguno limitativo de la invención. - - - - -

25. EJEMPLO

Una instalación de producción de ácido fosfórico que corresponde a 1 tonelada/hora de anhídrido P_2O_5 se alimenta con fosfato natural procedente de Marruecos, que pre-

**POOR
QUALITY**



342080

senta la composición media siguiente:

	P_2O_5	34,5%
	CaO	54,0%
	SO_3	1,7%
5.	F	3,9%
	Fe_2O_3	0,3%
	Al_2O_3	0,4%
	MgO	0,7%
	SiO_2	1,0%
10.	CO_2	0,75%

El ataque de 3 toneladas de este mineral previamente molido, con 6330 kg de NO_3H de 60% seguida de dos cristalizaciones sucesivas a temperaturas respectivas de $+6^{\circ}C$ y de $-10^{\circ}C$ provee, después del escurrido final, por una parte

15. parte 6500 kg de cristales constituidos principalmente por 4500 kg de $(NO_3)_2Ca$ y por 2000 kg de agua de cristalización y, por otra parte, 2800 kg de aguas madres que contienen principalmente:

	1395 kg de PO_4H_3 (49,8%)
20.	90 kg de NO_3H (3,2%)
	225 kg de $(NO_3)_2Ca$ (8,0%)

Estas aguas madres (1) se introducen a temperatura ambiente en una instalación de extracción líquido/líquido (2) que presenta 7 etapas teóricas donde son tratadas a

25. contracorriente por 11.200 kg de solvente (3) constituido por :

342080

5 JU



110 kg de NO_3H
3020 kg de agua
3069 kg de alcohol amílico terciario
1 kg de PO_4H_3

5. Se obtiene a la salida de este tratamiento de extracción primaria 4100 kg de refinado (4) y 10.610 kg de extracto bruto (5).

1) El refinado (4) está constituido por la mezcla:

10. 15 kg de PO_4H_3
20 kg de NO_3H
225 kg de $(\text{NO}_3)_2\text{Ca}$
410 kg de alcohol amílico terciario
3430 kg de agua

15. El alcohol amílico terciario se recupera por destilación en (6) y decantación en (8) del destilado (7) que provee 408 kg de alcohol amílico terciario y 124 kg de agua.

Considerando la gran disolución del residuo (9), no es económico tratarlo para extraer las pequeñas cantidades de $(\text{NO}_3)_2\text{Ca}$ que contiene:

20. 2) El extracto bruto que contiene:

1556 kg de PO_4H_3
215 kg de NO_3H
16 kg de $(\text{NO}_3)_2\text{Ca}$
7674 kg de alcohol amílico terciario
1149 kg de agua

25.

POOR
QUALITY



342080

Se purifica en una instalación de extracción líquido-líquido (10) que presenta 4 etapas teóricas donde se pone en contacto en contracorriente con una parte (11) en la fase pesada (12) que proviene de la operación siguiente de reextracción. - - - - -

5.

La fracción pesada (13) obtenida en el estadio de purificación contiene la totalidad del nitrato de calcio presente en el extracto bruto. - - - - -

Constituida por una mezcla de :

- 10. 175 kg de PO_4H_3
- 35 kg de NO_3H
- 16 kg de $(NO_3)_2Ca$
- 15 kg de alcohol
- 469 kg de agua,

15. se recicla hacia las aguas madres que alimentan la instalación de extracción primaria (2). - - - - -

El extracto purificado (14) constituido por la mezcla de:

- 20. 1725 kg de PO_4H_3
- 217 kg de NO_3H
- 7744 kg de alcohol amílico terciario
- 1264 kg de agua

25. no contiene más que ínfimas cantidades de impurezas. Alimenta una unidad de reextracción (15) constituida por un extractor líquido-líquido que presenta 7 etapas teóricas donde es tratado en contracorriente con 4190 kg de agua depurada (16).

Este agua reextrae la casi totalidad del ácido fórfico así como una gran parte del ácido nítrico que se ha-

342080



lla en el extracto purificado y provee 5270 kg de fase pe-
sada (12) y 9870 de fase ligera (17). - - - - -

La fase pesada (12) que contiene:

- 1704 kg de PO_4H_3
- 5. 187 kg de NO_3H
- 425 kg de alcohol amílico terciario
- 2934 kg de agua,

está partida en dos partes pesando respectivamente 1030 kg
y 4220 kg. - - - - -

- 10. La primera (11) se refluye en la instalación de pu-
rificación (10) con un porcentaje de reflujo de 0,10. - -

La segunda parte (13) que contiene:

- 1380 kg de PO_4H_3 (o sea 1000 kg de P_2O_5)
- 150 kg de NO_3H
- 15. 340 kg de alcohol amílico terciario
- 2350 kg de agua,

sometida a destilación en (19) provee 440 kg de fracción
de cabeza (20) constituida por 337 kg de alcohol amílico
terciario y 103 kg de agua. - - - - -

- 20. Se reconstituye el solvente (3) de la extracción
primaria, adicionando a esta fracción de cabeza una parte
de alcohol recuperada por destilación del refinado (4) y
los 9870 kg de fase ligera (17) que contienen:

- 1 kg de PO_4H_3
- 25. 30 kg de NO_3H
- 7319 kg de alcohol amílico terciario
- 2250 kg de agua

y, por otra parte, un resto de 133 kg de ácido nítrico al
60% y 220 kg de agua (21). - - - - -

**POOR
QUALITY**

342080



Los productos de cola (22) que contienen:

1380 kg de PO_4H_3

150 kg de NO_3H

2247 kg de agua,

- 5. debido a su bajo contenido de ácido nítrico, pueden servir directamente de base para la obtención de abonos en solución. - - - - -

- 10. No obstante, cuando se desea obtener ácido fosfórico exento de ácido nítrico, estos productos de cola (22) se someten, después de enfriamiento a una operación de extracción secundaria en una instalación (23) que presenta 7 etapas teóricas donde son tratados en contracorriente con 7554 kg de solvente secundario (24) constituido por la mezcla de 7517 kg de acetato de butilo y de 37 kg de agua. - - - - -

- 15. Se obtienen así, por una parte, 3512 kg de fase pesada (25) totalmente exenta de ácido nítrico y que contiene: - - - - -

1380 kg de PO_4H_3

32 kg de acetato de butilo

- 20. 2100 kg de agua,

y, por otra parte, 7819 kg de fase ligera (26) constituida por:

150 kg de NO_3H

7485 kg de acetato de butilo

- 25. 184 kg de agua

La fase pesada provee, por destilación en (27), 31 kg de producto (28) que contiene 30 kg de acetato de butilo y 1 kg de agua, que se recicla en el circuito de alimenta-

342080



ción de solvente (24) de la extracción secundaria, y 3480 kg de solución de ácido fosfórico (29) a partir de la cual se obtienen, después de concentración, 1380 kg de ácido fosfórico puro (que titula 55% de P₂O₅). - - - - -

5. La composición de este ácido fosfórico es la siguiente:

	P ₂ O ₅	55%
	NO ₃ H	0,05%
	CaO	0,075%
10.	MgO	0,004%
	Al ₂ O ₃	inosificable
	Fe ₂ O ₃	inosificable
	SO ₃	inosificable
	F	0,065%

15. La fase ligera (26) alimenta una instalación de extracción de líquido-líquido (30) que presenta 7 etapas teóricas donde es tratada en contracorriente con 3100 kg de agua depurada (31). - - - - -

Se obtienen así:

20. Por una parte, 3439 kg de una mezcla (32) que contiene:

- 150 kg de NO₃H
- 35 kg de acetato de butilo
- 3254 kg de agua,

25. que, sometidos a destilación, en (33) permiten recuperar 35 kg de una mezcla (34) de 34 kg de acetato de butilo y 1 kg de agua que se recicla al circuito de alimentación de solvente (24) de la extracción secundaria. Los 3218 kg de producto residual (35) pueden ser ventajosamente utilizados para

342080



5. la absorción de los vapores nitrosos en una instalación de fabricación de ácido nítrico. Por otra parte, 7480 kg de acetato de butilo con 0,4% de agua en peso (36) que se reciclan igualmente al circuito de alimentación de solvente (24) de la extracción secundaria, al cual se adicionan 4 kg de acetato de butilo 5 kg de agua (37). - - - - -

10. De una manera general, el consumo de vapor que corresponde a la fabricación de una tonelada de anhídrido fosfórico en el ácido producido a partir de las aguas madres de partida que contienen 19% de P_2O_5 y 28,5% de $(NO_3)_2Ca$ es del orden de 7 toneladas, presentando el tratamiento preliminar de medio de ataque inicial un solo escurrido. Dicho gasto no es mayor de tres toneladas aproximadamente cuando procede a los dos escurridos tal como se ha descrito en el presente ejemplo. - - - - -

15.

N O T A

Se declaran de novedad y propiedad para España, sus territorios y plazas de soberanía, las siguientes: - - -

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

20. 1.- Procedimiento de fabricación de ácido fosfórico, y más particularmente a partir de las soluciones que resultan del ataque nítrico de los minerales fosfatados, caracterizado porque las soluciones nítricas se someten a dos estadios sucesivos de cristalización a temperaturas comprendidas respectivamente entre 0 y 10°C y después entre -5 y ..

25. -15°C, seguidos cada uno de un escurrido. - - - - -

342080



2.- Procedimiento según la reivindicación 1, ca-
 racterizado porque las aguas madres que resultan del trata-
 miento de cristalización se someten a la extracción líquido-
 líquido en presencia de un solvente de extracción elegido en
 5. tre los alcoholes terciarios, tales como el alcohol amínico
 terciario. - - - - -

3.- Procedimiento según las reivindicaciones ante-
 riores, caracterizado porque las soluciones de ácidos fósfo
rico y nítrico que resultan de las operaciones de extracción
 10. líquido-líquido, que contienen de 36 a 80% de agua, se some-
 ten a una extracción secundaria líquido-líquido en presen-
 cia de un solvente de extracción secundaria elegido de en-
 tre los ésteres derivados de ácidos mono o bifuncionales ali-
 fáticos, cíclicos o cicloalifáticos saturados o no y de los
 15. alcoholes alifáticos cíclicos o cicloalifáticos saturados o
 no, tales como el acetato de butilo, con una relación ponde-
 ral solvente secundario/solución ácida comprendida entre 1
 y 7, tratándose el refinado obtenido para la recuperación
 del solvente secundario y del ácido nítrico y siendo separa-
 20. do el extracto del solvente y concentrado para obtener el
 ácido fosfórico puro. - - - - -

4.- "PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE ACIDO FOSFORI-
 CO". - - - - -

25. Todo ello conforme se describe y reivindica en la
 presente memoria que consta de diecisiete páginas foliadas
 y mecanografiadas por una sola de sus caras y de dos lám-

342080



nas de dibujos que la ilustran.

BARCELONA, 5 JUN. 1967

P. A. M. CURELL SUÑOL

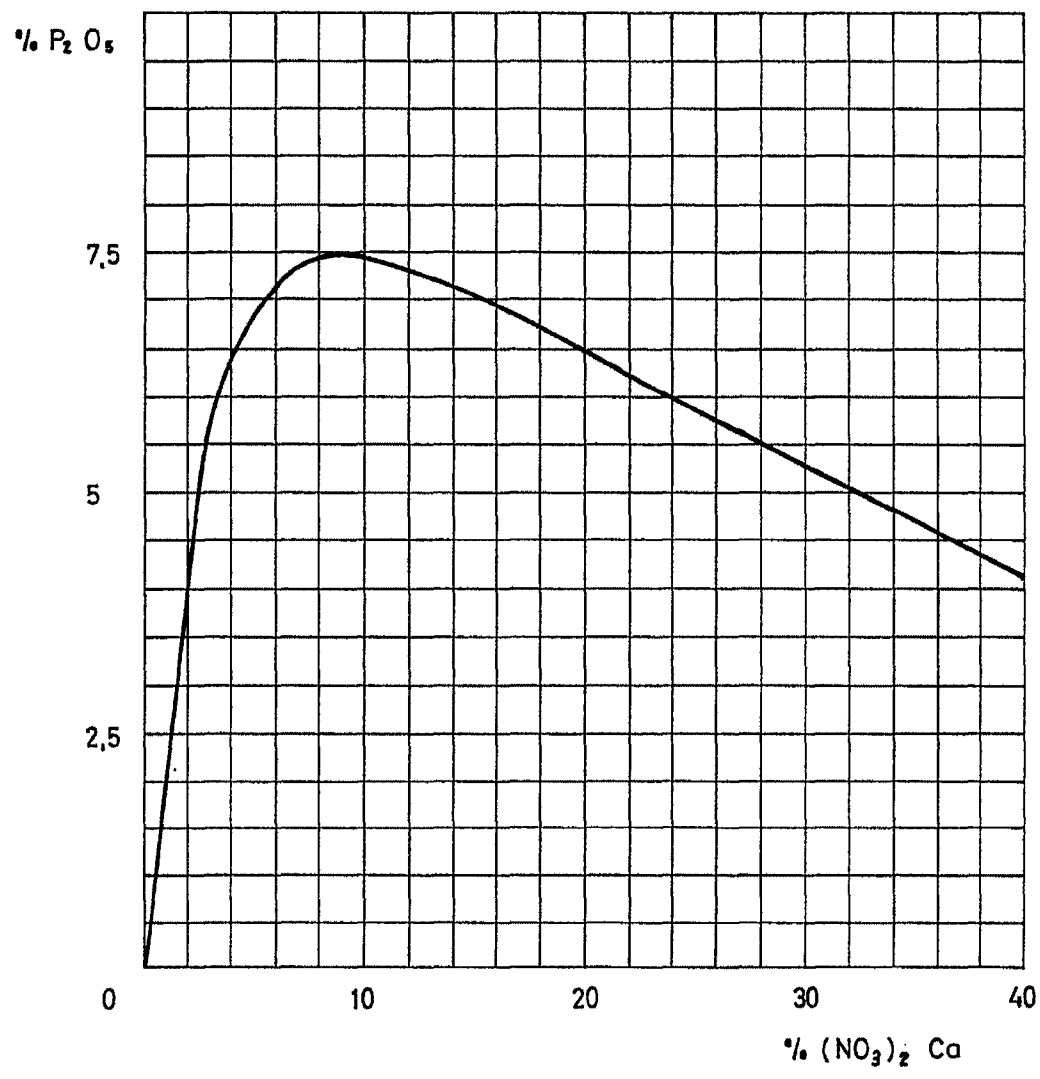
A handwritten signature in cursive script, appearing to read "Curell", is written below the typed name.

342080

342080



FIG. 1



BARCELONA, 5 JUN. 1967

P. A. M. CURELL SUÑOL

342080

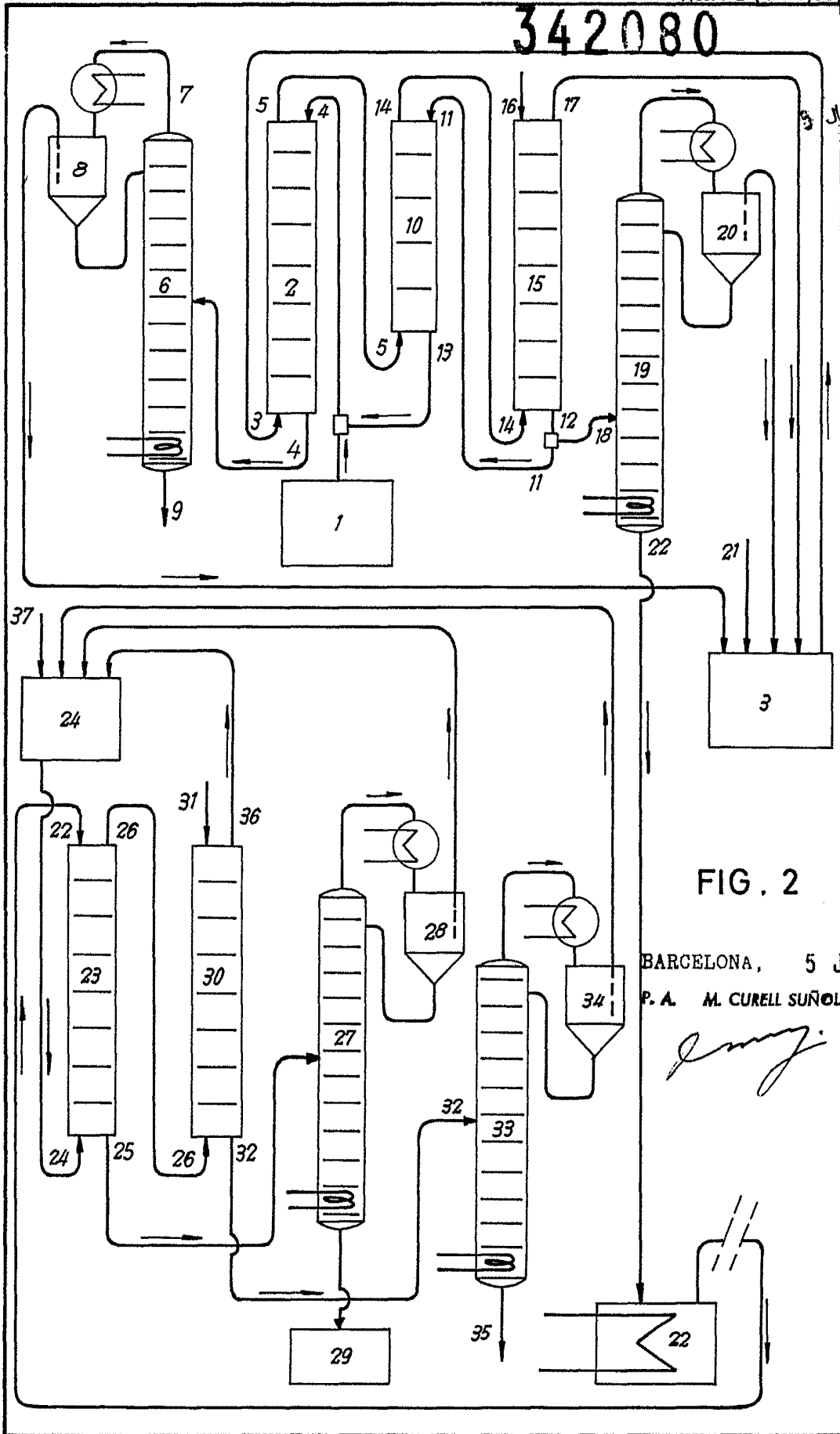


FIG. 2

BARCELONA, 5 JUN. 367

P. A. M. CURELL SUÑOL