

342485

P-35.673

1011/67 Phosphate de sou-
de par sulfate de soude.

Memoria descriptiva



JUN. 1908

para solicitar PATENTE DE INVENCION

por 20 años

a nombre de UGINE KUHMANN

entidad / de nacionalidad francesa

con domicilio en 10, rue du Général Foy, París, Francia

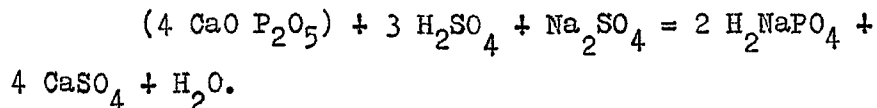
por: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE FOSFATO DE
SODIO" (Clase Internacional Colb).



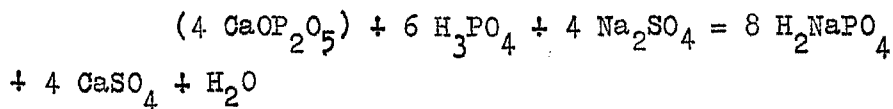
El invento concierne a la fabricación de fosfato de sodio a partir de fosfato natural y tiene como objeto, más particularmente, un procedimiento que utiliza sulfato de sodio para la fabricación de una lejía de fosfato de sodio con pequeño contenido de iones sulfato -- SO_4^{--} .

Se sabe que es posible utilizar el sulfato de sodio residual de ciertas fabricaciones con vistas a la obtención de fosfato de sodio. El sulfato de sodio puede ser introducido en la práctica de dos maneras diferentes en el curso de la producción del fosfato de sodio a partir del fosfato natural. En lo que sigue, se adoptará la fórmula $(4CaO, P_2O_5)$ para designar al fosfato natural, pero es evidente que las mismas consideraciones se aplican a los fosfatos brutos que responden a otra fórmula.

En primer lugar, el sulfato de sodio puede ser introducido en el momento del ataque del fosfato natural con ácido sulfúrico, según la ecuación (1) siguiente:



En segundo lugar, el sulfato de sodio puede ser utilizado en un nuevo ataque de fosfato natural con el ácido fosfórico preparado previamente, según la ecuación (2) siguiente:



En ambos casos, trabajando con un exceso suficiente de ácido, se obtiene, con buenos rendimientos, una lejía que contiene una mezcla de ácido fosfórico libre y de fosfato monosódico, de la que basta alcanzar la



neutralización para llevarla al estado de fosfato monosódico.

5 Por lo tanto, tal procedimiento es atractivo o seductor desde el punto de vista teórico ya que, con relación a los procedimientos usuales de obtención del fosfato de sodio a partir de fosfato natural, permite economizar a la vez ácido sulfúrico y carbonato de sodio,

10 No obstante, la aplicación práctica de tal procedimiento está acompañada de un serio inconveniente, dado que las soluciones obtenidas a partir de un ácido de concentración normal (que corresponde a un ácido fosfórico con 28 a 30% de P_2O_5) son siempre ricas en iones SO_4^{--} . Así es como se obtienen corrientemente lejías que contienen 4 a 5 g de SO_4^{--} por 100 g de P_2O_5 , lo cual las hace inutilizables en numerosos casos, en particular para la fabricación del tripolifosfato de sodio, para la cual existen normas muy estrictas.

15 Las soluciones de fosfato de sodio susceptibles de obtenerse en la técnica anterior deben ser sometidas, por lo tanto, a una desulfuración ulterior, al menos para ciertas aplicaciones. Esta operación es mucho más difícil que la desulfatación del ácido fosfórico y necesita costosos reactivos, tales como las sales de bario, ya que las sales de calcio, que son menos costosas, no permiten una desulfatación completa por causa de un equilibrio que se establece durante la precipitación.

20 El invento evita estos inconvenientes y permite obtener directamente soluciones de fosfato de sodio cuyo contenido de SO_4^{--} es lo bastante pequeño, para que estas soluciones puedan ser utilizadas directamente.



El procedimiento del invento consiste, fundamentalmente en utilizar, para el ataque del fosfato natural en presencia de sulfato de sodio, un ácido suficientemente concentrado, que corresponde al menos a 38% de P_2O_5 , a temperaturas comprendidas entre 50°C y 95°C aproximadamente, lo cual entraña o implica la precipitación del sulfato de calcio al estado de hemihidrato, y en separar directamente por filtración dicho hemihidrato, recogiendo una lejía de fosfato de sodio con pequeño contenido de SO_4 .

El procedimiento del invento puede ser aplicado directamente a una reacción de ataque del fosfato natural con ácido sulfúrico, cuya concentración corresponde a la obtención de un ácido fosfórico con un título o concentración de al menos 38% de P_2O_5 , especialmente 38 a 40% de P_2O_5 . La reacción empleada es entonces la reacción (1) antes citada.

El procedimiento del invento se aplica de la manera más simple a una reacción de ataque del fosfato natural con ácido fosfórico concentrado con un título, por ejemplo de 38 a 40% de P_2O_5 , y preparado previamente. La reacción empleada es, en este caso, la reacción (2) antes citada. El modo de trabajo es simplificado, ya que la cantidad de hemihidrato (de sulfato de calcio) que ha de ser filtrada, es menos elevada que en el caso de un ataque directo, con ácido sulfúrico.

De manera general, las reacciones de ataque se conducen a temperaturas que van desde 50 a 95°C, y preferentemente entre 55 y 80°C.

Se describirán seguidamente ciertas caracte---



rísticas del procedimiento del invento así como las ventajas implicadas por ciertas particularidades suyas. JUN. 1968

5 En primer lugar, bajo las condiciones de reacción antes mencionadas, el sulfato de cal precipita al estado de hemihidrato, en lugar de precipitar al estado de yeso, tal como es el caso en el ataque del fosfato natural con un ácido fosfórico de concentración inferior, es decir con un título de, por ejemplo, 28 a 30% de P_2O_5 .

10 Hay que hacer observar que el hemihidrato, que precipita en el curso de la reacción prevista por el invento, presenta una forma muy diferente de la del producto que se obtiene, por ejemplo, en el curso de la fabricación clásica de ácido fosfórico concentrado.

15 En efecto, el precipitado de hemihidrato obtenido bajo las condiciones del procedimiento del invento posee la propiedad de fijar, en el momento de su formación, una proporción de sulfato de sodio que puede ser importante. Además, este hemihidrato se filtra fácilmente, y se lava bien sin que se arrastre el sulfato de sodio. -
20 Se obtienen entonces directamente lejías de fosfato de sodio con pequeña concentración de iones sulfato. De esta manera, los contenidos de SO_4^{--} de la lejía de fosfato y de las primeras aguas de un lavado metódico rápido sobre filtro, no pasan de 1 g a 1,5 g por 100 g de P_2O_5 .

25 En el momento actual no se conoce de manera exacta la forma bajo la que se encuentra el sulfato de sodio en el precipitado de hemihidrato. Consideraciones teóricas suplementarias no deben limitar por lo tanto el marco del invento. Se sabe, no obstante, que el estado -
30 del sulfato de sodio no corresponde a una simple cristala-



lización que proviene de un estado de saturación del medio. En cualquier caso, la presencia del sulfato de sodio (bajo una forma u otra) en el precipitado ha sido probada de manera innegable. Por ejemplo, se puede liberar y extraer el sulfato de sodio del precipitado. Por otra parte, el contenido en sulfato de sodio de este último puede ser muy elevado.

Se observará también que el procedimiento del invento prevé la filtración directa del hemihidrato desde el medio de reacción. En efecto, no es posible efectuar, por ejemplo, una hidratación intermedia a la forma de yeso después de añadir agua, sino aumenta inmediatamente el contenido de SO_4^{--} de la solución. La filtración directa del hemihidrato es por lo demás ventajosa, ya que la operación de filtración es fácil así como el lavado de la torta de filtro. Además, el hemihidrato separado no fragua transformándose en yeso y permanece muy susceptible de ser desmenuzado, o fragil, en el curso de su secado.

Otra consecuencia ventajosa del procedimiento del invento, que se describirá ahora, pone en evidencia una diferencia esencial de la acción del ácido fosfórico con concentración inferior (por ejemplo de 28 a 30% de P_2O_5), utilizado en la técnica anterior, y la del ácido fosfórico concentrado (por ejemplo de 38 a 40% de P_2O_5) utilizado de acuerdo con el invento. En efecto, se ha encontrado que en el curso de las reacciones de ataque que hacen intervenir al comienzo cantidades variables de SO_4^{--} el precipitado a base de hemihidrato, obtenido de acuerdo con el invento, desempeñaba en cierto modo un papel de -



amortiguador o tampón, ya que retiene cantidades varia- y Jul

bles de sulfato de sodio, mientras que el contenido de la lejía varía muy poco, (al menos para cantidades de SO_4^{--} comprendidas entre 85 y 95%).

5 Las curvas representadas en el dibujo anejo -
ilustran esta propiedad. Se ha llevado a las abscisas (x)
las cantidades en gramos de SO_4^{--} empleadas por 100 g de
fosfato natural, y a las ordenadas (y) las cantidades en
gramos de SO_4^{--} que se encuentran en la lejía de fosfato
10 de sodio por 100 g de P_2O_5 . La curva (A) corresponde a -
una reacción de ataque con ácido fosfórico de 39%, y la
curva (B) a una reacción de ataque con ácido fosfórico de
28%.

15 Es necesario hacer observar que esta caracte-
rística puede presentar ventajas particulares cuando la
concentración en iones SO_4^{--} del ácido fosfórico utiliza-
do para el ataque fluctua ligeramente.

En los ejemplos que siguen, se ha realizado la
reacción del invento a partir de ácido fosfórico.

20 Todas las fabricaciones o preparaciones se han
efectuado a 60°C y a partir de las siguientes materias -
primas:

Mezcla sólida: (fosfato de Marruecos del 75%, molido
(hasta la finura habitual para la fa-
25)bricación del superfosfato.

(Sulfato de sodio pulverizado (de --
(52,7% de Na_2SO_4)).

Acido fosfórico con 38-39% de P_2O_5 . (Contenido
de SO_4^{--} libre = 1,8 g por 100 de P_2O_5).

30 Ejemplo I. Se ha realizado un ataque continuo



alimentando un reactor que contiene una mezcla previa bien agitada con: 793 g/h de mezcla sólida y 893 g de P_2O_5 bajo forma de ácido de 39% de P_2O_5 .

5 Se ha introducido al mismo tiempo una cierta cantidad de agua, del orden de 440 g/h calculada para llevar a la dilución conveniente al P_2O_5 solubilizado por el ataque, para proporcionar el agua de hidratación correspondiente al hemihidrato, y para compensar la evaporación.

10 Se ha aprovechado esta pequeña cantidad de agua para introducir igualmente una pequeña cantidad de sulfato de sodio para obtener en definitiva una cantidad total de SO_4^{--} (SO_4^{--} del ácido fosfórico + SO_4^{--} del Na_2SO_4) igual a 89 g por 100 g de mineral.

15 El ataque se ha realizado a la temperatura de 60°C y con una duración de permanencia en la cuba de 3 horas y 15 minutos.

La pasta retirada ha sido filtrada bajo vacío (espesor de la torta 20 mm).

20 El precipitado ha sido lavado seguidamente de manera metódica sobre filtro, en primer lugar con tres aguas de lavado que vuelven a entrar en ciclo y que provienen de ensayos precedentes, y después con agua. Se ha utilizado para cada lavado una cantidad de líquido que corresponde a aproximadamente 270 ml por 1 kg de pasta. 25 Estos lavados se han efectuado a la temperatura de 70°C aproximadamente.

Las duraciones de la filtración han variado entre 2 minutos y 30 segundos, según el estado o grado de avance de los lavados. Se ha obtenido de esta manera:

6-6-68

- 8 - 342485



1º) una lejía que contiene $(P_2O_5 = 36,5\%$
 $(SO_4^{--} = 0,96 \text{ g por } 100 \text{ g de } P_2O_5.$
 $(CaO = 1,35 \text{ g por } 100 \text{ g de de } P_2O_5$

5

2º) unas primeras aguas de lavado que han sido reunidas con la lejía y -- que contenían
 $(P_2O_5 = 36\%$
 $(SO_4^{--} = 1,05 \text{ g por } 100 \text{ g de } P_2O_5$
 $(CaO = 1,5 \text{ g por } 100 \text{ g de } P_2O_5.$

10

La determinación del P_2O_5 retenido en la torta ha mostrado que la pérdida total (pérdida en el ataque + pérdida en el lavado) se elevaba a 1,1% del P_2O_5 total empleado.

15

El examen del hemihidrato (evaluación del grado de hidratación y examen del espectro de difracción a los rayos X) ha mostrado que éste se había hidratado parcialmente en el curso de los lavados. No obstante, había permanecido perfectamente susceptible de ser manipulado.

20

Una parte de este hemihidrato húmedo ha sido abandonada al aire durante más de un mes. Se ha recubierto de una capa de sulfato de sodio, pero ha permanecido extremadamente susceptible de ser desmenuzado a pesar de una total transformación en yeso.

25

Ejemplo II. Se ha realizado un ataque idéntico al primero modificando la cantidad de SO_4^{--} y utilizando una cantidad de SO_4^{--} (teniendo siempre en cuenta el contenido de SO_4^{--} del ácido fosfórico), igual a 94 g por 100 g de mineral.

30

La pasta ha sido filtrada y el precipitado ha



sido lavado metódicamente como en el Ejemplo I.

1º) Se ha obtenido una lejía que contiene

(P_2O_5 36 a 37%

(SO_4^{--} = 1,3 g por 100 g de P_2O_5

(CaO = 1,05 g por 100 g de P_2O_5

5

2º) unas primeras aguas de lavado que han sido reunidas con la lejía y que contenían

(P_2O_5 36%

(SO_4^{--} = 1,3 g por 100 g de P_2O_5

(CaO = 1,05 g por 100 g de P_2O_5

10

La pérdida total del P_2O_5 era del orden de 1% con relación al P_2O_5 total empleado.

El hemihidrato, secado como en el Ejemplo I, ha permanecido perfectamente susceptible de ser desmenuzado.

15

Ejemplo III. En este ejemplo, se ha utilizado una cantidad de SO_4^{--} igual a 84,5 g por 100 g de mineral, pero, aparte de esto, las condiciones de ataque y de lavado eran las mismas que en el Ejemplo I.

Se ha obtenido:

20

1º) una lejía que contiene (SO_4^{--} = 0,85 g por 100 g de P_2O_5 .

(CaO = 2,15 g por 100 g de P_2O_5

2º) unas primeras aguas de lavado que contienen (SO_4^{--} = 0,8 g por 100 g de P_2O_5 .

(CaO = 2,2 g por 100 g de P_2O_5 .

25

La pérdida total de P_2O_5 se ha elevado a 2% con relación al P_2O_5 total empleado.

30

Ejemplo IV. En lugar del ácido fosfórico con 38-39% de P_2O_5 , se ha utilizado, para el ataque inicial, ácido sulfúrico de 66º Be. y ácido fosfórico con aproxima

6-6-68

342485



damente 30% de P₂O₅.

5 Por lo demás, se ha procedido como en el Ejemplo I, introduciendo de manera continua en un reactor, que contenía una mezcla previa resultante de una reacción anterior, 793 g/h de la mezcla sólida de los ejemplos precedentes; 925 g/h de mineral de fosfato suplementario; 720 g/h de H₂SO₄ de 66° Be.; 2100 g/h de ácido fosfórico de 29,3% de P₂O₅ y 440 g/h de agua con un pequeño contenido de Na₂SO₄.

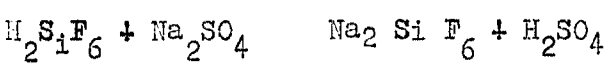
10 La cantidad total de SO₄⁻⁻⁻ introducido era de 89 g por 100 g de mineral contenido en la mezcla sólida.

El ataque se ha realizado a una temperatura de 70°C, con una duración de permanencia de la mezcla en el reactor de 3 horas 30 minutos.

15 La pasta retirada ha sido filtrada bajo vacío y la torta de filtro ha sido lavada como en el ejemplo I, Sin embargo, la duración de la filtración ha sido aproximadamente 5 veces más larga, a causa de la mayor cantidad de hemihidrato formado.

20 Los resultados obtenidos han sido sensiblemente los mismos que en el Ejemplo I.

Se observará además que el hecho de utilizar el sulfato de sodio en la reacción conduce convenientemente a la obtención de una solución fosfatada desprovista de silicio y de fluor, a causa de la reacción bien conocida:



30 En la reacción del invento, la mayor parte del fluosilicato de sodio permanece insolubilizada en el hemihidrato, pudiendo ser precipitada la otra parte en el

342485



curso del enfriamiento de la solución. Así, los contenidos de fluor residuales son, por ejemplo, del orden de $F = 0,2 - 0,3\%$ con relación al P_2O_5 en las lejías frías, o de $F = 1$ a $1,3\%$ referido al P_2O_5 en las lejías calientes, mientras que el contenido de fluor correspondiente es de $F = 5,7\%$ en un ácido frío y estabilizado obtenido sin sulfato de sodio.

La presente solicitud que corresponde a la presentada en Francia con fecha 1 de Julio de 1.966, bajo el nº PV 67.903, se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

- N O T A -

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:

1.- Un procedimiento para la fabricación de fosfato de sodio por ataque del fosfato natural con ácido sulfúrico o ácido fosfórico en presencia de sulfato de sodio, caracterizado porque se utiliza un ácido de ataque suficientemente concentrado, que corresponde al menos a 38% de P_2O_5 , a temperaturas comprendidas entre



50°C y 95°C aproximadamente, lo cual entraña o implica precipitación del sulfato de calcio al estado de hemihidrato, y porque se separa directamente por filtración dicho hemihidrato recogiendo una lejía de fosfato de sodio con pequeño contenido de SO_4^{--} .

2.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se efectúa directamente la reacción de ataque del fosfato natural con ácido sulfúrico, cuya concentración corresponde a la obtención de un ácido fosfórico con una concentración o título de 38 a 40% de P_2O_5 .

3.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se efectúa la reacción de ataque del fosfato natural con ácido fosfórico concentrado con un contenido de 38 a 40% de P_2O_5 , y preparado previamente.

4.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque la temperatura de ataque está comprendida entre 55 y 80°C.

5.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque se realiza la filtración directa del hemihidrato en el medio de reacción y el lavado sistemático del filtrado, con reciclado de las aguas de lavado a dicho medio.

6.- Un procedimiento para la fabricación de fosfato de sodio.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en el dibujo que se acompaña y para los fines que se han especificado.



19 JUN 1968

La presente Memoria consta de catorce hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.

19 JUN 1968

Madrid,

P.A.

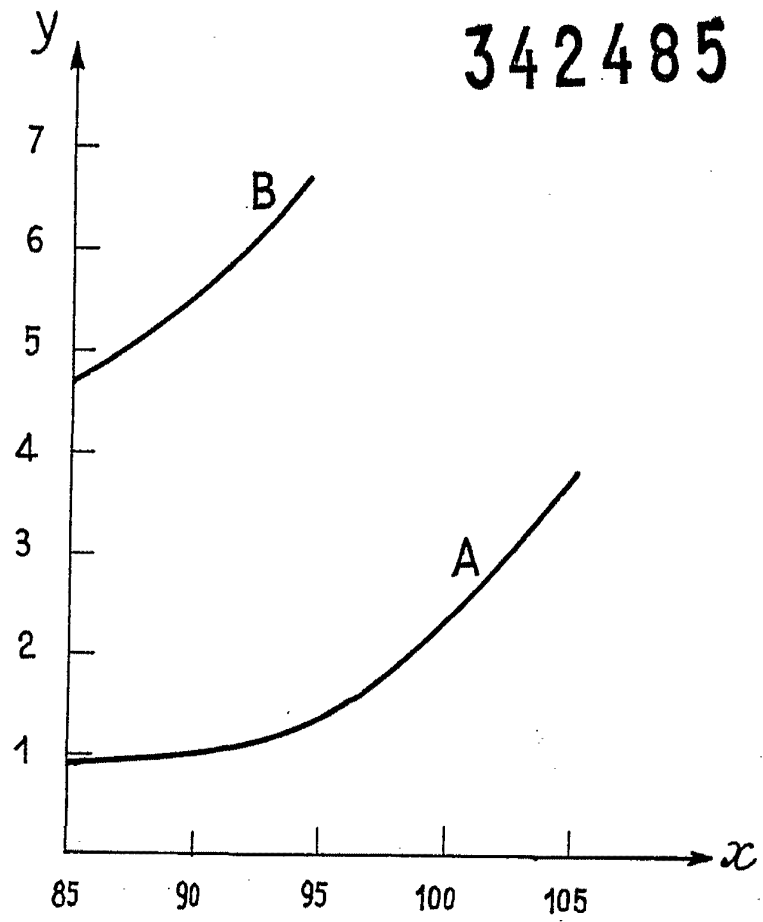
[Handwritten signature]
Marta de Elzabara

6-6-68/RTA.-

342485



342485



ESCALA VARIABLE