

17870
EX-I



COI B 25/16, 25/26 // B017 1/04

343268

343268

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:

MONTECATINI EDISON S. p. A.

entidad italiana, domiciliada en Foro Bona
parte, 31, Milán, Italia, relativa a:

"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE ACIDO
FOSFORICO Y FOSFATOS SOLUBLES EN AGUA"

=====

Inventores: Pietro Saccardo, Giuseppe Muratori
y Franco Smai.

Prioridad: Solicitud de patente en Italia
nº Verb. 19957 de fecha 7 julio 1966



343268

MEMORIA DESCRIPTIVA

Esta invención se refiere a un procedimiento para la obtención de ácido fosfórico o fosfatos solubles en agua partiendo de minerales fosfáticos. - - - - -

5. Es conocido el utilizar minerales fosfáticos como material de partida para obtener ácido fosfórico, tanto por el proceso en horno eléctrico, como por el ataque de los mismos minerales con ácidos fuertes. - - - - -

10. Por el primer proceso se obtiene fósforo elemental con un alto grado de pureza, el cual fósforo se quema subsiguientemente con anhídrido fosfórico y se convierte entonces en H_3PO_4 ; sin embargo, debido al alto consumo de energía, el proceso puede resultar ventajoso sólo en el caso en que haya disponible suficiente energía eléctrica a bajo precio. - - - - -

15. Por el segundo proceso, el mineral fosfático se ataca con ácido mineral fuerte: H_2SO_4 , HCl , HNO_3 . - - - - -

20. De este modo se obtiene una solución de ácido fosfórico de la que se obtiene H_3PO_4 por filtración o extracción con solventes. - - - - -

Este proceso es menos caro que el anterior, pero el producto obtenido de él está fuertemente contaminado por



343268

impurezas. De hecho, por la acción de los ácidos minerales fuertes sobre la fosforita, pasan a la solución el SiO_2 , As, Pb, Fe, Al, V, que generalmente acompañan el mismo mineral.

5. Tales impurezas, además de ser difíciles de eliminar, son también un serio obstáculo para la concentración del ácido fosfórico. Además de las impurezas mencionadas anteriormente, también pasan a la solución las sustancias orgánicas que están en la fosforita, tanto por la formación de complejos como de productos de descomposición. La solución

10. de H_3PO_4 , debido al efecto de esta contaminación, toma una coloración oscura que limita el campo de aplicación del ácido obtenido. En efecto: no puede utilizarse como aditivo en la producción de piensos y detergentes. - - - - -

15. Ambos procesos citados anteriormente requieren, además, una instalación considerablemente compleja. En el proceso en húmedo, debido al desarrollo de humos de ácidos calientes, es necesario utilizar materiales resistentes a la corrosión, mientras que en el proceso con horno eléctrico se requieren materiales que resistan altas temperaturas de

20. hasta 1500°C . - - - - -

Así, un propósito de esta invención es el obtener soluciones de ácido fosfórico o fosfatos solubles en agua no contaminados por impurezas de naturaleza inorgánica u orgánica procedentes del material de partida. - - - - -

25. Otro propósito de esta invención es el obtener un método por el cual se hace posible operar a temperatura ambiente. - - - - -

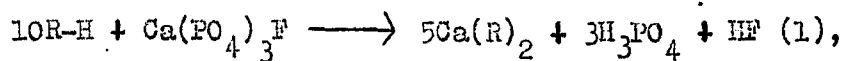


343268

Otro propósito de esta invención es el de obtener un método económico y de fácil aplicación. - - - - -

Estos y otros propósitos se alcanzan gracias al método objeto de esta invención, el cual método consiste, en solubilizar el fósforo contenido en los minerales fosfáticos tratando estos últimos en una solución acuosa con resinas intercambiadoras de cationes, y separar luego, de la resina y del residuos insolubles procedentes de los minerales, la solución que contiene iones fosfáticos. - - - - -

La reacción de solubilización del ácido fosfórico contenido, por ejemplo, en un fluorapatito puede representarse por medio de la ecuación siguiente:



en el cual 'R' representa la matriz de la resina. - - - - -

Entonces, si la resina en forma hidrogeniónica se emplea en exceso con respecto al mineral fosfático a atacar, sobre la base de la ecuación dada anteriormente se obtiene (1) H_3PO_4 libre de impurezas. - - - - -

Si el material fosfático, por el contrario, está en exceso con respecto a la cantidad de resina intercambiadora de cationes utilizada, la solución contendrá también iones Ca^{++} . Estos pueden en tal caso purificarse por tratamiento de los mismos con una resina intercambiadora en forma hidrogeniónica o pueden convertirse en soluciones de fosfatos por tratamiento de los mismos con una resina

**POOR
QUALITY**



343268

enlazada al catión particular del que se desea obtener el fosfato. - - - - -

5. Demuestran ser particularmente adecuadas para este fin, esto es, en la utilización como resinas intercambiadoras de cationes, los productos de sulfonación del copolímero estírol-divinil-benzol. - - - - -

10. Según el método objeto de esta invención, el mineral fosfático, finamente triturado y tamizado de forma que presente una granulometría preferentemente por debajo de malla 100 (el tamaño de malla se refiere siempre a la escala Tyler), se trata en una suspensión acuosa con la resina intercambiadora de cationes, tomando precauciones para que entre los elementos de la reacción tenga lugar un contacto íntimo y continuo. - - - - -

15. Preferentemente la suspensión acuosa se mantiene a temperatura ambiente. Aunque esta temperatura no es exclusiva, debe señalarse que un incremento moderado de la temperatura no aumenta correspondientemente el rendimiento, mientras que, por el contrario, el que la resina alcance temperaturas más bien altas puede dañarla. - - - - -

20. Con respecto a la obtención de un contacto íntimo, se han obtenido buenos resultados respetando ciertas relaciones entre el volumen de agua, el volumen de la resina y el peso del mineral fosfático. - - - - -

25. Por ejemplo, se alcanzaron óptimas condiciones utilizando en el caso de apatito y/o fosforita una cantidad com-

343268

6



prendida entre 1.100 y 2.200 ml de agua por 1000 ml de resina húmeda en forma hidrogeniónica y para 150 g de apatito o fosforita. - - - - -

5. La velocidad de solubilización depende en una considerable extensión del grado de finura del polvo de mineral fosfático. - - - - -

10. Si, por ejemplo, se utiliza apatito o fosforita que tengan una granulometría de menos que malla 100, el tiempo de contacto requerido a fin de que la reacción se complete será de aproximadamente 1 hora. - - - - -

15. De este modo se obtiene una solución fosfórica que tiene una concentración igual a aproximadamente 1,9% de H_3PO_4 . Preferentemente la solución se separa de la resina y de los residuos insolubles procedentes del mineral operando del modo siguiente: primero se separa la resina de la solución y de los residuos de mineral por clasificación o por tamizado, luego se procede a separar, de la solución, los residuos, por ejemplo, por filtrado o decantación. A fin de obtener soluciones con una mayor concentración de H_3PO_4 se utiliza, en vez de agua, la solución obtenida por filtración o decantación como líquido de suspensión para el ataque del nuevo mineral fosfático con una resina hidrogeniónica. De este modo pueden obtenerse por ejemplo soluciones con una concentración de H_3PO_4 del 8%. - - - - -

25. La resina agotada, separada del mineral fosfático residual, puede recircularse después de haber sido regenerada a su forma hidrogeniónica por tratamiento de la misma



343268

con ácido fuerte, por ejemplo con HCl. - - - - -

5. Esta posibilidad de regeneración de la resina hace que el procedimiento resulte muy ventajoso en tanto que el consumo de la resina se reduce prácticamente a un mínimo, esto es, se reduce a las pérdidas normales que tienen lugar en la fase de tratamiento. - - - - -

10. La reacción entre el mineral fosfático y la resina intercambiadora de cationes puede conducirse adecuadamente a contracorriente, alimentando por ejemplo a la parte superior de una torre adecuada la resina y la fosforita y alimentando el agua a la parte inferior de la torre. De la parte inferior se extraerá entonces una resina cálcica junto con los productos inertes procedentes del mineral fosfático y de la parte superior se extraerá una solución de
15. H_3PO_4 . - - - - -

20. Si en vez de una solución que contiene ácido fosfórico se desea obtener directamente una solución que contenga un fosfato será suficiente realizar el ataque del mineral fosfático suspendido en agua, en vez de con una sola resina en forma hidrogeniónica, con una mezcla constituida por una resina enlazada al catión del que se desea obtener el fosfato y por una resina en forma hidrogeniónica. De este modo se obtiene un fosfato ácido, por ejemplo fosfato monosódico. Si se desea obtener la sal neutra, será suficiente neutralizar la sal ácida con medios conocidos, por
25. ejemplo por neutralización con hidrato o carbonato. - - -

Quando el material fosfático contiene como impurezas



343268

iones de flúor, el ácido fosfórico estará poluído por HF que puede eliminarse, por ejemplo, por desprendimiento ("stripping") por medio de vapor recalentado. En el caso de la producción de fosfatos, los compuestos fluordados pueden separarse también, por ejemplo, por cristalización fraccionada. - - - - -

A fin de ilustrar mejor la idea inventiva de esta invención se da a continuación una serie de ejemplos. - - - - -

EJEMPLO 1

10. En un matraz de 5 litros, provisto de un agitador, se introducen 645 ml de resina catiónica del tipo DOWEX 50 W - X 8 con una granulometría comprendida entre malla 20 y 50 y, en forma hidrogeniónica húmeda, 96,7 g de apatito tamizado a través de un tamiz de malla 100 y 1420 ml de H₂O.
15. La suspensión así obtenida se agita durante 1 hora a temperatura ambiente. Después se tamiza haciéndola pasar por un tamiz de malla 65, separando por ello la resina del residuo de apatito suspendido en el H₂O. Este último se elimina entonces de la solución que contiene H₃PO₄ por medio de filtración.
20. La solución así obtenida tendrá un contenido de H₃PO₄ de 1,9%. - - - - -

EJEMPLO 2

- Siguiendo el mismo proceso que en el ejemplo 1, se prepara una solución de H₃PO₄ al 1,9%; se disponen de nuevo
25. 1420 ml de esta solución en un matraz de 5 litros junto con



343268

- 645 ml de resina regenerada en forma hidrogeniónica y 96,7 g de apatito nuevo, y se somete el conjunto a agitación durante 1 hora a temperatura ambiente; después de ello se tamiza y se filtra la suspensión, obteniendo de la misma una
5. solución que tiene una concentración de H_3PO_4 de 3%. Llevando a 8 el número de estos tratamientos subsiguientes, en cada uno de los cuales se utiliza como líquido de suspensión para el apatito y la resina la solución fosfórica procedente de la operación precedente, se obtiene una solución
10. final que tiene una concentración de H_3PO_4 del 8%. -

EJEMPLO 3

- En un matraz de 2 litros provisto de un agitador se introducen 50 ml de una resina húmeda (DOWEX 50 W -X 8 con granulometría comprendida entre malla 20 y 50) en forma
15. sódica, 30 g de fosforita, tamizada a través de un tamiz de malla 100, y 220 ml de H_2O . Después la suspensión así obtenida se agita fuertemente durante 1 hora a temperatura ambiente. Luego, por medio de un tamiz de malla 65, la resina se separa de la lechada que contiene los residuos
20. de fosforita. Luego, esta lechada se filtra y la solución clara así obtenida se concentra hasta la sequedad. El sólido así obtenido estará constituido por fosfato monosódico.-

N O T A

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

343268

6 J



REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para la preparación de ácido fosfórico y fosfatos solubles en agua, partiendo de minerales fosfáticos, caracterizado porque se hacen reaccionar bajo
 5. agitación un mineral fosfático y una resina intercambiadora de cationes. - - - - -

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicha resina se separa primero de la solución fosfática obtenida y de los residuos insolubles procedentes del mineral, por medio de clasificación y tamizado y por separación subsiguiente de estos residuos insolubles de la solución por filtración y decantación. - - - - -

10.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque según se desee obtener una solución que contenga ácido fosfórico o un fosfato particular se utilizan respectivamente una resina intercambiadora de cationes en forma hidrogeniónica o una mezcla constituida por una resina enlazada al catión particular del que se desea obtener el fosfato y por una resina en forma hidrogeniónica. -

15.

4.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque como resinas intercambiadoras de cationes se utilizan productos de sulfonación del copolímero estírol-divinil-benzol. - - - - -

20.

5.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el mineral fosfático se tritura a un grado granulométrico por debajo de malla 100. - - - -

25.

343268



6.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la solución que contiene iones PO_4^{\equiv} obtenida de una primera extracción se utiliza como fase acuosa para las extracciones siguientes hasta obtener la concentración deseada de iones PO_4^{\equiv} . - - - - -

5.

7.- "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE ACIDO FOSFORICO Y FOSFATOS SOLUBLES EN AGUA". - - - - -

Todo ello conforme se describe y reivindica en la presente memoria que consta de diez hojas, foliadas y mecanografiadas por una sola de sus caras.

10.

BARCELONA, - 6 JUL. 1967.

P. A. M. CURELL SUÑOL



Por Poder
Firmado: F. Cortijos