



- 4 A

343858

343858

MEMORIA DESCRIPTIVA
de una Patente de Invención a nombre de:
KNAPSACK AKTIENGESELLSCHAFT, de nacionali-
dad alemana, domiciliada en Knapsack bei
Köln (Alemania); por: "PROCEDIMIENTO DE
FABRICACION DE TRIPOLIFOSFATO SODICO CON
ALTO CONTENIDO EN LA FORMA DE BAJA TEMPE-
RATURA".

-----ooo000ooo-----

El presente invento se refiere a un procedimiento de fabricación de tripolifosfato sódico a partir de soluciones de fosfato que se obtienen, como es sabido, de ácido fosfórico obtenido por disgregación húmeda de fosfatos en bruto, purificado y neutralizado hasta una relación $\text{Na}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5$ correspondiente al producto final, por procedimiento de una sola etapa en una torre de aspersion.

El tripolifosfato sódico existe, como es sabido, en dos modificaciones cristalinas distintas, o sea la forma de alta temperatura estable por encima de unos 420°C hasta la des-



composición peritética a 622°, llamada también forma I o fase I, y la forma de baja temperatura estable por debajo de unos 420°C, a la que también se llama forma II o fase II. Para simplificar, estas dos formas se denominarán en lo sucesivo $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}\text{I}$ y $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}\text{II}$.

5

En la fabricación de preparados detergentes se emplea de preferencia $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}\text{II}$ o, por lo menos, un tripolifosfato con un contenido en la forma I de menos del 10%, dado que son difíciles de dominar los efectos productos por la gran velocidad de hidratación de la forma I.

10

Para la fabricación de $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}\text{II}$ pura o casi pura se han señalado gran número de procedimientos. La mayoría de ellos se refieren a la fabricación en dos etapas, el secado por aspersión de una solución de ortofosfato con una composición de $\text{Na}_2\text{O} : \text{P}_2\text{O}_5$ en la relación 5 : 3, y a continuación la calcinación en un horno rotatorio con expulsión de agua simultánea y condensación intermolecular al estado de la cadena de tripolifosfato.

15

Pero también es conocida la práctica de fabricar tripolifosfato sódico en una sola etapa, en la que el proceso se desarrolla en el transcurso de unos pocos segundos. Así, según la patente alemana 1.097.421, en una torre de aspersión especialmente construida al efecto se pulveriza una solución de ortofosfato por medio de una corona de llamas, por lo que al atravesar la zona caliente de llamas, la deshidratación y condensación al estado de tripolifosfato se desarrollan dentro de cada gotita en

20

25



el curso de unos segundos, formándose entonces a partir de cada gotita una esfera hueca correspondiente de tripolifosfato sódico cristalizado.

5 Este procedimiento, que en una sola etapa conduce desde soluciones de ortofosfato a un tripolifosfato fluyente, es lógicamente mucho más económico que los métodos en dos etapas. Pero para la fabricación de un producto con alto contenido en la forma II, puede, de todos modos, ser desfavorable el hecho de que al pasar por la zona de llamas sea diferente la curva
10 de temperatura de cada una de las gotitas. A la misma velocidad de paso, el agua se evapora de las gotitas pequeñas más deprisa que de las grandes, y la materia sólida restante de las primeras alcanza entonces en la llama temperaturas más altas que la de las gotitas grandes, la cual ha vuelto a salir ya de
15 la llama antes de llegar a la misma temperatura. El producto final puede tener así un considerable contenido en forma I, aunque los gases de la combustión abandonen la torre de aspersion a temperaturas por debajo de 420°C.

20 Esta aparición de $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}\text{I}$ en el procedimiento de una sola etapa puede evitarse, sin embargo, según la patente alemana 1.007.748, si se cuida de que la presión parcial de vapor de agua en la torre de reacción sea suficientemente elevada. Según sean las condiciones generales del procedimiento, para esto puede bastar ya el agua aportada con la solución de ortofosfato,
25 o bien habrá que prever un suministro adicional de agua, por ejem-



plo utilizando vapor de agua para pulverizar la solución.

Mientras que por el método citado en las patentes antes señaladas se puede fabricar sin dificultad tripolifosfato sódico libre de forma I si para la preparación de las soluciones de partida se emplea un ácido fosfórico elaborado a base de fósforo obtenido por vía electrotérmica, o sea un denominado ácido fosfórico "térmico", se tropezó en cambio con grandes dificultades al emplear un ácido fosfórico que había sido obtenido por la denominada disgregación "húmeda" de fosfatos en bruto con ácidos. En condiciones que, haciendo uso de ácido fosfórico térmico, garantizaban la elaboración de $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}\text{II}$ pura, aparecieron contenidos en forma I del 15 al 30% sin que fuese posible descartar estas dificultades por variación de las condiciones del procedimiento. Cuando se empleaban, por ejemplo, por el procedimiento de aspersion según la memoria impresa alemana 1.224.717, ácidos fosfóricos que habían sido elaborados por el método de disgregación húmeda a partir de distintos fosfatos en bruto que fueron purificados según distintos procedimientos, se obtenían siempre productos con contenidos en forma I de más del 10%. Estos tripolifosfatos sódicos no respondían a las condiciones deseadas. La porción de $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}\text{I}$ en estos productos variaba según la clase del ácido fosfórico empleado, y tampoco se pudo reducir por variación de las condiciones conocidas del procedimiento.

Estas diferencias en el contenido $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}\text{I}$ debidas al



empleo de ácido fosfórico húmedo o térmico no aparecen, o sólo en una medida muy pequeña, en los procedimientos de dos etapas en el horno rotatorio. Pero como quiera que el procedimiento de una sola etapa en torre de aspersión permite una fabricación más económica de tripolifosfato sódico, interesaba encontrar un camino para remediar las dificultades apuntadas.

Se halló, pues, sorprendentemente que las citadas dificultades pueden evitarse y que la fabricación de un tripolifosfato sódico con menos del 10% de la forma I por el método de una sola etapa en torre de aspersión es realizable incluso utilizando soluciones de fosfato a partir de ácido fosfórico húmedo, si se hace uso de una solución de fosfato que referido a P_2O_5 tenga un contenido en iones de sulfato a lo sumo de 0,26 por ciento en peso y, en elementos extraños, de por lo menos 0,11 por ciento en peso. Por elementos extraños hay que entender en este caso todos los elementos químicos excepto fósforo, sodio, oxígeno e hidrógeno así como azufre combinado con el ion SO_4 . Estos elementos extraños son corrientemente Al, As, Ba, Ca, Co, Cr, Cu, F, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb, Si, Ti, U, V, Zn y Zr.

Si para la preparación de la solución de fosfato se dispone de un ácido fosfórico húmedo con un contenido en sulfato de más de 0,26 por ciento en peso y un contenido en elementos extraños de más de 0,11 por ciento en peso, referido a P_2O_5 , es aconsejable entonces agregar a este ácido fosfórico húmedo tanto ácido fosfórico térmico, que el contenido en sulfato de la mezcla obtenida



- 4

sea inferior a 0,26 por ciento en peso y, en elementos extraños, más bajo de 0,11 por ciento en peso, referido a P_2O_5 . Esta mezcla se puede emplear entonces como componentes de partida. Como quiera que el número de los elementos extraños que interesan

5 en el ácido fosfórico húmedo es siempre muy grande y que se diferencian muy poco entre sí en cuanto a sus efectos individuales, referido al tanto por ciento en peso en el producto, las fluctuaciones en la composición de las impurezas, como pueden producirse por el empleo de distintos fosfatos en bruto o métodos

10 de purificación, repercuten sólo insignificadamente en el efecto total.

La solución hallada del problema fué sorprendente, y en principio no explicable, porque en el procedimiento en el horno rotatorio, la sustitución del ácido fosfórico térmico muy

15 puro por el ácido fosfórico húmedo generalmente menos puro incluso después de la purificación no planteaba ninguna de estas dificultades en cuanto al contenido en forma I del producto final. Por minuciosos ensayos se pudo encontrar sin embargo una posible explicación del mecanismo en que se basa el procedimiento

20 sugerido por el invento, y por el que a su vez podía explicarse también fácilmente el diferente comportamiento por el método en torre de aspersión y en horno rotatorio.

Si se temple una $Na_5P_3O_{10}I$ muy pura de gran superficie, preparada a base de ácido fosfórico térmico, bajo alta presión

25 parcial de vapor de agua a 350 hasta 380°C, es decir en la región



de estabilidad de la $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}\text{II}$, se transforma entonces con un período de semidesintegración de pocos minutos en $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}\text{II}$. Esta rápida transformación no era conocida hasta ahora, pero en condiciones apropiadas se puede reconocer con medios sencillos.

5 Pero si antes de la elaboración de $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}\text{I}$ se mezcla este ácido fosfórico térmico con trazas de impurezas sueltas, como las que contiene el ácido fosfórico húmedo, la mencionada transformación es recudida un poco por la mayoría de estos elementos extraños. El efecto de las respectivas impurezas se suma, por
10 lo que con la adición simultánea de todos los elementos traza extraños existentes corrientemente en los ácidos fosfóricos húmedos purificados, según sea la cantidad total, la transformación puede ser evitada por completo o se puede dilatar durante tiempos que tecnológicamente no son ya tolerables.

15 Por el procedimiento en torre de aspersion las gotitas pequeñas, como se dijo más arriba, al pasar por la zona de llamas se calientan más que las grandes, por lo que en el tripolifosfato sódico formado a base de ellas puede haber grandes porciones de $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}\text{I}$. Si se emplea el ácido fosfórico térmico muy puro y si se trabaja de acuerdo con la patente alemana
20 DBP 1.007.748, esta porción de forma I se transforma en $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}\text{II}$ durante el enfriamiento paulatino del producto bajo una presión parcial de vapor de agua suficientemente elevada. Pero si se detiene esta transformación por la presencia de elementos extraños, como sucede en la mayoría de los productos de
25

343858



ácido húmedo queda entonces en el producto final un considerable contenido en forma I. La idea, sencillísima a priori, de reducir la temperatura total en el curso de procedimiento hasta tal punto, que al pasar por la zona de llamas las partículas pequeñas
5 no lleguen a alcanzar ni siquiera la temperatura necesaria para la formación de la forma I, no puede realizarse porque en el breve período que dura el paso por la zona de llamas, las partículas grandes no pueden entonces alcanzar ya la temperatura que se precisa para que se forme el tripolifosfato sódico. Es necesario, por lo tanto, atenerse a las medidas señaladas por el
10 invento si a partir de ácido fosfórico húmedo se quiere obtener por el procedimiento de una sola etapa en torre de aspersión, tripolifosfato sódico con alto contenido en la forma II.

Con esta explicación de los principios del presente
15 invento se puede explicar también sin dificultad por qué no se dan los problemas antes expuestos en el procedimiento en horno rotatorio. En este procedimiento el secado por aspersión de la solución y el desdoblamiento del agua de constitución se llevan a cabo sucesivamente y con aumento paulatino de la temperatura, por lo que todas las partículas del producto se calientan despacio y con uniformidad hasta la temperatura deseada (350 a 400°)
20 sin sobrepasar esta última. Puesto que así no se llega a la región de estabilidad de la forma I, tampoco puede formarse por tanto ninguna forma I, para cuya transformación en la forma II sería menester haber aplicado las medidas correspondientes .
25

343858



Los ejemplos siguientes tienen la misión de explicar más detenidamente el presente invento.

EJEMPLO 1 :

29 t de una solución calentada a 90°C, con una relación molar Na₂O: P₂O₅ de 5 : 3 y un contenido en P₂O₅ del 27,5 %, preparada a base de ácido fosfórico húmedo purificado con un contenido en sulfato de 0,4 por ciento en peso y en elementos extraños de 0,13 por ciento en peso, referido a P₂O₅ se pulverizaron durante 3 horas en una torre de aspersion de acuerdo con las patentes alemanas 1.097.421 y 1.007.748. El aire de salida abandonaba la torre a 350°C, y el tripolifosfato sódico separado de ahí tenía el 97,5 % de pureza. Contenía este último 0,23 % SO₄ y un total de 0,075 % de otras impurezas. El contenido en forma I era del 22 %.

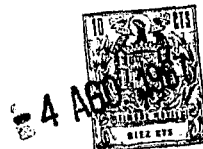
15

EJEMPLO 2:

28 t de una solución con una relación molar Na₂O:P₂O₅ de 5 : 3 y un contenido en P₂O₅ del 27,0%, preparada con ácido fosfórico húmedo purificado con contenidos en sulfato de 0,024 por ciento en peso y en elementos extraños de 0,17 por ciento en peso, referido a P₂O₅, se pulverizaron en las mismas condiciones que en el ejemplo 1. El tripolifosfato sódico con un 97% de pureza y contenía 0,014% SO₄ y 0,096% en total de otras impurezas. El contenido en forma I era del 14%.

20

343858



EJEMPLO 3:

En 32 t de una solución con una relación molar $\text{Na}_2\text{O}:\text{P}_2\text{O}_5$ de 5:3 y un contenido en P_2O_5 del 29,4%, elaborada con ácido fosfórico térmico con contenidos en sulfato de 0,009 por ciento en peso y en elementos extraños de < 0,005 por ciento en peso, referido a P_2O_5 y con lejía sódica, se disolvieron 120,2 kg de Na_2SO_4 antes de que este preparado fuese pulverizado en las mismas condiciones que en el ejemplo 1. El tripolifosfato sódico salió con un 97% de pureza y contenía 0,5% SO_4 así como < 0,005% en total de otras impurezas. El contenido en forma I era del 20%.

Por calentamiento a 500° se elevó el contenido en forma I de una muestra de este producto hasta un 65%, sin que luego fuese ya posible volver a reducir este contenido en forma I a menos del 55% por un calentamiento de dos horas del producto finalmente machacado en el mortero a 360°C y 400 Torr de presión parcial de vapor de agua.

EJEMPLO 4:

En 32 t de una solución con un contenido P_2O_5 del 29,7%, preparada igual que en el ejemplo 3, se disolvieron 12,2 kg de Na_2SO_4 . Este preparado fué pulverizado en las mismas condiciones del ejemplo 1. Se obtuvo un tripolifosfato sódico al 98% que contenía 0,05% SO_4 y < 0,005% en total de otras impurezas. Por el método roentgenográfico no se reconoció nada de $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}\text{I}$.



5 Por calentamiento a 500°C se produjo en una muestra de este producto un contenido en forma I del 68%. Por calentamiento subsiguiente del producto finamente machacado en el mortero a 360°C y 400 Torr de presión parcial de vapor de agua volvió a resultar de ahí en 40 minutos una $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ II pura.

EJEMPLO 5:

10 31 t de una solución con una relación molar $\text{Na}_2\text{O} : \text{P}_2\text{O}_5$ de 5 : 3 y un contenido en P_2O_5 del 27,7 %, preparada con ácido fosfórico húmedo purificado con contenidos en sulfato de 0,21 por ciento en peso y en elementos extraños de 0,07 por ciento en peso, referido a P_2O_5 , se pulverizaron en las mismas condiciones que las del ejemplo 1. El tripolifosfato sódico salió con un 97,5% de pureza y contenía 0,12 % SO_4 así como 0,04 % en total de otras impurezas. El contenido en forma I era del 7 %.

15 EJEMPLO 6:

20 32 t de una solución elaborada igual que en el ejemplo 5 a base de ácido fosfórico húmedo purificado, conteniendo un 27,2 % de P_2O_5 , 0,17 por ciento en peso de sulfato y 0,05 por ciento en peso de otros elementos extraños, referido siempre a P_2O_5 , se pulverizaron en las mismas condiciones que las del ejemplo 1. Se obtuvo un tripolifosfato sódico al 97,5 % que contenía 0,10 % SO_4 y 0,03 % en total de otras impurezas. El contenido en



forma I era de < 5 %.

En una muestra de este producto se produjo, por calentamiento a 500°C, un contenido en forma I del 45 %. El calentamiento subsiguiente del producto finamente machacado en el mortero a 380° y 390 Torr de presión parcial de vapor de agua dió lugar a la formación de $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ II pura en el transcurso de 90 minutos.

EJEMPLO 7:

En 33 t de una solución con 30,4 % P_2O_5 , elaborada como en el ejemplo 3 con ácido fosfórico térmico, se disolvieron las sales siguientes:

4,31 kg $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	0,41 kg $\text{NiSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$
0,38 kg NaF	0,20 kg $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$
16,45 kg $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	0,53 kg $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Se mezclaron además soluciones de 0,11 kg As_2O_3 y 0,15 kg V_2O_5 en lejía de sosa concentrada, así como 15,0 kg de carbonato magnésico básico (56 % MgO), 4,3 kg ZnO y 5,2 kg CaCO_3 en ácido fosfórico concentrado. El preparado fué pulverizado en las mismas condiciones que en el ejemplo 1. El tripolifosfato sódico resultante era del 97 % y contenía 0,09 % SO_4 así como un total de 0,084 % de otras impurezas. Referido a P_2O_5 en el preparado, esto equivale a 0,16 % SO_4 y 0,145 % de otras impurezas. El contenido en forma I ascendía al 18 %.



EJEMPLO 8:

33 t de una solución con 30,2% P_2O_5 , elaborada como en el ejemplo 3 a base de ácido fosfórico térmico, se mezclaron con 1/5 de cada una de las sustancias citadas en el ejemplo 7. Después de la pulverización en las mismas condiciones que en el ejemplo 1 se obtuvo un producto con 97,5 % de tripolifosfato sódico que contenía 0,02 % SO_4 y en total 0,017 % de otras impurezas. Sólo se pudo reconocer $Na_5P_3O_{10}II$.

-----N O T A-----

10

Se reivindica como nuevo y de propia invención:

15

1.- Procedimiento de fabricación de tripolifosfato sódico con alto contenido en la forma de baja temperatura, a partir de soluciones de fosfato que se obtienen, como es sabido, de ácidos fosfóricos obtenidos por disgregación húmeda de fosfatos en bruto, purificados y neutralizados hasta una relación Na_2O/P_2O_5 correspondiente al producto final, por un procedimiento de una sola etapa en una torre de aspersion, caracterizado porque para la fabricación de un tripolifosfato sódico con un contenido en la forma de alta temperatura (fase I) de menos del 10 por ciento en peso se utiliza una solución de fosfato que -

20

referido a P_2O_5 - tiene un contenido en iones de sulfato como máximo de 0,26 por ciento en peso y, en elementos extraños, a lo



sumo de 0,11 por ciento en peso, entendiendo aquí por elementos extraños todos los elementos químicos aparte del fósforo, sodio, oxígeno e hidrógeno así como azufre combinado en el ion SO_4 .

5 2.- Procedimiento según lo reivindicado en el punto 1, caracterizado porque a un ácido fosfórico húmedo con un contenido en sulfato de más del 0,26 por ciento en peso y un contenido en elementos extraños de más del 0,11 por ciento en peso - referido a P_2O_5 - se añade primeramente tal cantidad del denominado ácido fosfórico térmico, que el contenido en sulfato de la
10 mezcla obtenida sea inferior a 0,26 por ciento en peso y, en elementos extraños, de menos del 0,11 por ciento en peso - referido a P_2O_5 -, y porque luego se emplea esta mezcla como componente de partida.

15 3.- PROCEDIMIENTO DE FABRICACIÓN DE TRIPOLIFOSFATO SÓDICO CON ALTO CONTENIDO EN LA FORMA DE BAJA TEMPERATURA.

Tal como se describe y reivindica en la presente Memoria Descriptiva, que consta de catorce hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, - 4 AGO. 1967