

AL 510.26 - Dossier 141 + 141 bis

EX-F



349778

PATENTE DE INVENCION

por VEINTE años

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

ENTREPRISE MINIERE ET CHIMIQUE ex.

OFFICE NATIONAL INDUSTRIEL DE L'AZOTE

entidad francesa, domiciliada en Toulouse,
Haute-Garonne, Francia, relativa a:

"PROCEDIMIENTO DE SEPARACION DE ACIDOS"

=====

Inventores: A. Roche, R. Amanrich y G. Cousserans

Prioridades: Solicitudes de patente en Francia nos.
P.V. 92 529 y 118 085 de fechas 26 ene
ro 1967 y 17 agosto 1967, respectiva-
mente.



349718

MEMORIA DESCRIPTIVA

5. La separación industrial de las mezclas binarias de ácidos fosfórico y nítrico o clorhídrico se efectúa generalmente por destilación o, en el caso de las mezclas de ácidos fosfórico y nítrico, por extracción selectiva por medio de un solvente apropiado. - - - - -

10. La separación por destilación presenta graves inconvenientes sobre todo desde el punto de vista de la corrosión de la instalación. Además, el rendimiento de la operación está afectado sensiblemente por la imposibilidad de extraer totalmente el ácido nítrico o clorhídrico del ácido fosfórico, y, en el caso de mezclas iniciales nítricas, por la descomposición parcial de este ácido. - - - - -

15. La separación de las mezclas de ácidos nítrico-fosfórico por extracción líquido-líquido es una operación cara puesto que es muy compleja, complicada aún por la obligación de recuperar y de regenerar el solvente. - - - -

En todos los casos, la obtención de soluciones



concentradas de ácido fosfórico supone un alto consumo de energía térmica. - - - - -

5. La presente invención se refiere a un procedimiento que permite evitar los inconvenientes citados. Consiste, en su principio, en separar las sales amónicas de los ácidos en cuestión y presenta por ello un gran interés en particular para la industria de los abonos. - - - - -

10. Se ha constatado, en efecto, que la presencia de determinados terceros cuerpos orgánicos elegidos entre los alcoholes alifáticos, lineales o ramificados en C_1 a C_8 , modificaban de manera sorprendente el comportamiento de las soluciones acuosas de las sales amónicas de los ácidos fosfórico y nítrico o clorhídrico. El fosfato mono y/o diamónico, totalmente exento de nitrato o cloruro amónico, precipita en estado de cristales fácilmente separables de la solución que contiene la otra sal. - - - - -

15. Los alcoholes que permiten insolubilizar los fosfatos amónicos pueden ser totalmente o parcialmente miscibles en agua, y en este último caso el sistema implica tres fases. - -

20. La influencia de la adición, en presencia de amoníaco, de un alcohol alifático en C_1 a C_8 a las mezclas de ácidos fosfórico y nítrico o clorhídrico según la presente invención, se pone en evidencia por la experimentación comparativa siguiente: - - - - -



5. Neutralizando con amoníaco gaseoso hasta pH5 una mezcla de ácidos que contiene 35% de PO_4H_3 , 10% de NO_3H y 55% de agua, se obtiene un precipitado de fosfato monoamónico, correspondiente a la mitad del ácido fosfórico inicial y que contiene aproximadamente 2% de nitrato amónico. La solución acuosa en equilibrio con estos cristales contiene la mezcla de las sales amoniacaes restantes. - - - - -

10. Si, por el contrario, se procede a la misma operación en presencia de alcohol isoamílico, en la proporción de 4 partes por 1 parte de la solución acuosa de los ácidos, se obtiene el sistema de tres fases siguientes, por orden de densidad decreciente: - - - - -

12) - un precipitado de fosfato monoamónico que corresponde al 95% del ácido fosfórico inicial; - - - - -

15. 22) - una solución acuosa que contiene el fosfato monoamónico que procede del resto del ácido fosfórico inicial y el nitrato amónico correspondiente al 60% del ácido nítrico de partida; - - - - -

20. 32) - una fase ligera que contiene el resto del nitrato amónico, así como prácticamente todo el alcohol isoamílico empleado. - - - - -

25. De una manera general, la elección del pH de neutralización permite orientar la reacción hacia la formación de un precipitado de fosfato mono o diamónico. La sal diácida se forma exclusivamente para los pH de 3,0 a 5,5 y se obtiene



una mezcla, en todas las proporciones, de los fosfatos mono y diamónico, en la gama de los pH que va de 5,5 a 7,5, mientras que la sal monoácida se forma exclusivamente con los pH superiores, comprendidos entre 7,5 y 8,5. - - - - -

5. La utilización del procedimiento según la invención, es particularmente ventajosa para la separación de los ácidos fosfórico y nítrico o clorhídrico presentes en las soluciones que proceden del ataque ácido de los fosfatos naturales. - - -

10. Es igualmente interesante, de una manera mucho más general, para la resolución de todos los problemas planteados por la separación de las mezclas fosfórico-nítrica o -clorhídrica. - - - - -

15. Los ejemplos de realización siguientes se dan para ilustrar la invención sobreentendiéndose que esta última no debe considerarse limitada a las condiciones particulares que en ellos se describen. - - - - -

EJEMPLO 1

20. Se desean separar los ácidos fosfórico y nítrico a partir de una solución acuosa que titula 29,2% de PO_4H_3 y 21,2% de NO_3H . Se añaden a 411 g de esta solución 2.055 g de metanol y se neutraliza por medio de amoníaco gaseoso hasta un pH de aproximadamente 5. El sistema comprende entonces dos fases: - - - - -



1º) - un precipitado cristalino, constituido por fosfato monoamónico puro correspondiente al 96% del ácido fosfórico inicial y que, después del escurrido y el secado, representa 135 g de $PO_4 H_2 NH_4$ puro; - - - - -

5. 2º) - una solución acuosa que contiene el metanol, la totalidad del ácido nítrico en forma de nitrato amónico y el resto del ácido fosfórico en estado de fosfato monoamónico. - - - - -

EJEMPLO 2

10. Según el procedimiento de separación de la invención se añaden 4.650 g de alcohol 2-etil 1-butílico (o "alcohol pseudohexílico") a 1.000 g de una solución acuosa que contiene 25% de $PO_4 H_3$ y 30% de $NO_3 H$. El pH del medio se lleva entonces a un valor comprendido entre 3,5 y 5,5 por medio de la introducción de amoníaco gaseoso. - - - - -

15. Después de la filtración, se obtienen las fases siguientes: - - - - -

20. 1º) - una fase sólida que, después del secado, está constituida por 264 g de fosfato monoamónico puro, que representa el 90% del ácido fosfórico inicial; - - - - -

2º) - 400 g de fase acuosa que contiene 28,6 g de fosfato monoamónico, 171,0 g de nitrato amónico y trazas de alcohol; - - - - -



3º) - 5.082 g de fase alcohólica que contiene 4.650 g de alcohol etil-butílico, 222 g de agua y 210 g de nitrato amónico. - - - - -

EJEMPLO 3

5. El procedimiento de la invención se aplica al extracto purificado obtenido por tratamiento de las aguas madres que resultan del ataque nítrico de un mineral fosfatado que titula 35% de P_2O_5 , por medio de una mezcla de alcoholes de síntesis OXO en C_5 que contiene los alcoholes n-amílico, amílico activo e isoamílico. - - - - -

10. Estas aguas madres se han enfriado previamente a 10°C, operación que permite eliminar por escurrido 70% aproximadamente del calcio en forma de nitrato tetrahidratado. Haciendo referencia al esquema de la figura 1, anexa a la presente memoria, las aguas madres escurridas son admitidas en 1 en la sección de extracción 2 donde se tratan a contracorriente por medio del solvente alcohólico 3, purificándose a continuación el extracto bruto 4 en la batería de extractores 5. El extracto purificado 6 presenta entonces la composición ponderal siguiente: - - - - -

- 4,94% PO_4H_3
- 3,60% NO_3H
- 8,50% agua
- 82,96% alcoholes OXO en C_5
- trazas de $(NO_3)_2Ca$

25.



5. Una primera fracción 7 de este extracto purificado 6 se somete a una nueva extracción por medio del agua 9 introducida en 8. Es liberado de la totalidad del ácido fosfórico que contiene. El solvente 10 es reciclado en 3 a la sección de extracción 2, refluándose la solución acuosa 11 hacia 5 donde lava el extracto bruto. - - - - -

10. La segunda fracción 12 del extracto purificado 6, más importante que la primera, se trata a razón de 29,4 Tm/hora en una cuba 13 provista de un agitador y un serpentín de refrigeración, alimentada con amoníaco 14, manteniéndose el pH del medio a 3,0-5,5. Se recoge en 15 una mezcla de tres fases que se escurre y se decanta en 16, proporcionando: - -

1^a) - una fase sólida 17 constituida, después del secado, por 1,66 Tm/h de fosfato monoamónico puro. - - - - -

15. 2^a) - una fase acuosa prácticamente exenta de alcohol, que contiene: - - - - -

- 0,94 Tm/h de nitrato amónico NO_3NH_4
- 0,03 Tm/h de fosfato monoamónico $\text{PO}_4\text{H}_2\text{NH}_4$
- 1,10 Tm/h de agua.

20. 3^a) - una fase alcohólica que representa: - - - - -

- 0,40 Tm/h de nitrato amónico NO_3NH_4
- 0,01 Tm/h de fosfato monoamónico $\text{PO}_4\text{H}_2\text{NH}_4$
- 1,30 Tm/h de agua
- 24,30 Tm/h de alcoholes OXO en C_5 .



5. La solución alcohólica se lava a contracorriente por medio de 1 Tm/h de agua 18 en una columna 19, reciclándose, la fracción alcohólica 20 así separada, en 3 a la sección de extracción 2. Las soluciones acuosas 21 y 22 se reúnen en 23 donde se utilizan en el estado que se encuentran o concentradas y evaporadas por granulación, por ejemplo. - -

El rendimiento global de la recuperación del ácido fosfórico, en forma de $PO_4 H_2 NH_4$ puro, calculado respecto al contenido inicial de P_2O_5 de los fosfatos es de 97,8%. - - -

10. El consumo de vapor correspondiente, por tonelada de P_2O_5 producida, es de 2,5 Tm. Este consumo se eleva a 9,45 Tm cuando se opera de manera clásica por reextracción con agua de la totalidad del ácido fosfórico, suponiéndose la solución acuosa concentrada al mismo título de P_2O_5 que el fosfato monoamónico. - - - - -

15.

EJEMPLO 4

20. Tomando de nuevo el producto del ataque nítrico de los fosfatos descrito en el ejemplo anterior, se le somete a una segunda refrigeración más intensa, a $-10^{\circ}C$, lo que permite eliminar 25% de calcio suplementario en forma de nitrato tetrahidratado $(NO_3)_2 Ca, 4H_2O$. Las aguas madres titulan entonces 30% de P_2O_5 y 8% de nitrato de cal. - - - - -

25. Haciendo referencia al esquema reproducido en la figura 2, anexa a la presente memoria, las aguas madres 1 se tratan a contracorriente con alcohol isoamílico 3 en la ba-



teria de extracción 2. El extracto bruto 4 se purifica por lavado con agua en la batería de extracción 5 alimentada con agua 6. El extracto purificado 7 que contiene aún trazas de nitrato de calcio, presentan la composición ponderal siguiente:

5.

- 5,00% de ácido fosfórico PO_4H_3
- 2,40% de ácido nítrico NO_3H
- 8,50% de agua
- 84,10% de alcohol isoamílico.

10.

Las 29,0 Tm/h de extracto purificado 7 son admitidas simultáneamente con el amoníaco 9 en una cuba 8 provista de un agitador y de un dispositivo de refrigeración, manteniéndose el pH a un valor comprendido entre 7,5 y 8,5. - - -

15.

Se recoge una mezcla de tres fases 10 que se somete al escurrido y a la decantación en el aparato esquematizado en 11 y del que se retiran: - - - - -

1º) - una fase sólida 12 que, después del secado, representa 1,852 Tm/h de fosfato diamónico puro. - - - - -

20.

2º) - una fase acuosa 18, prácticamente exenta de alcohol constituida por:

- 0,602 Tm/h de nitrato amónico NO_3NH_4
- 0,080 Tm/h de fosfato diamónico $PO_4H(NH_4)_2$
- 0,800 Tm/h de agua



3º) - una solución alcohólica 13 que contiene: - -

- 0,277 Tm/h de nitrato amónico NO_3NH_4
- 0,018 Tm/h de fosfato diamónico $\text{PO}_4\text{H}(\text{NH}_4)_2$
- 1,565 Tm/h de agua
- 24,389 Tm/h de alcohol isoamílico.

5.

Esta solución se lava en 14 por medio de agua 15 como se ha citado en el ejemplo precedente, reciclándose el alcohol isoamílico 16 en 3 a la batería de extracción 2. - -

10.

La solución 17 exenta de alcohol, que sale de 14, se reúne con la fase acuosa 18 y se valoriza en estado líquido o después de concentración y evaporación. - - - - -

El rendimiento global de la separación del P_2O_5 calculado según el título de los fosfatos naturales de partida es superior a 90%. - - - - -

15.

Debe observarse que si se procede a la neutralización del extracto purificado por medio de amoníaco a un pH comprendido entre 5,5 y 7,5 se obtienen con el mismo rendimiento mezclas de fosfatos mono y diamónico en las proporciones deseadas. - - - - -

20.

EJEMPLO 5

Habiendo sufrido las aguas madres del ejemplo anterior una refrigeración en dos estadios a $+10^\circ\text{C}$ y a -10°C , alimentan en 1 la batería de extracción 2 representada en la figura 3 del plano anexo a la presente memoria, donde se tra



tan a contracorriente por medio de alcohol isobutílico 3. El extracto bruto 4, presenta la composición ponderal siguiente:

- 8,45% de ácido fosfórico PO_4H_3
- 2,58% de ácido nítrico NO_3H
- 5. - 12,00% de agua
- 0,20% de nitrato cálcico $(NO_3)_2 Ca$
- 76,77% de isobutanol

10. es tratado con el amoníaco 5, en una cuba 6, provista de un agitador y de un dispositivo de refrigeración, estando mantenido el pH entre 3,5 y 5,5. - - - - -

Se extrae continuamente de la cuba 6 una mezcla de tres fases 7 que se separa en la instalación de escurrido y de decantación esquematizada en 8, obteniéndose así, a partir de 17,2 Tm/h de extracto bruto: - - - - -

15. 1ª) - una fase sólida 9 que, después de secado, representa 1,628 Tm/h de fosfato monoamónico que contiene 1,85% de fosfato bicálcico. - - - - -

2ª) - 1,007 Tm/h de solución acuosa 10 prácticamente exenta de alcohol que contiene: - - - - -

- 20. - 0,432 Tm/h de nitrato amónico NO_3NH_4
- 0,075 Tm/h de fosfato monoamónico $PO_4H_2NH_4$
- 0,500 Tm/h de agua.

3ª) - 14,816 Tm/h de una solución alcohólica 11 que contiene: - - - - -



- 0,158 Tm/h de nitrato amónico NO_3NH_4
- 0,010 Tm/h de fosfato monoamónico $\text{PO}_4\text{H}_2\text{NH}_4$
- 1,444 Tm/h de agua
- 13,204 Tm/h de alcohol isobutílico.

5. Esta solución alcohólica es, como en los dos ejemplos precedentes, lavada con el agua 12 en 13, siendo el alcohol 14 reciclado en el extractor 2 en 3 y la solución acuosa de nitrato amónico 15 se reúne a la solución 10 para valorizar la sal que contienen. - - - - -

10. Como en los ejemplos 3 y 4, el rendimiento en P_2O_5 , en forma de $\text{PO}_4\text{H}_2\text{NH}_4$ puro, es superior al 90%. - - - - -

EJEMPLO 6

15. Después del ataque clorhídrico de un mineral fosfatado que titula 35% de P_2O_5 , se obtiene una solución que contiene en peso: - - - - -

- 11,67% P_2O_5
- 20,07% de Cl_2 Ca
- 3,55% HCl
- 64,71% agua e impurezas que provienen del mineral.

20. Estas aguas madres son tratadas en la instalación representada en el plano esquemático de la figura 1, por extracción en medio de alcohol isoamílico, siendo purificado el extracto bruto. - - - - -



Se obtiene así un extracto purificado que presenta la composición ponderal siguiente: - - - - -

5.

- 4,0% de ácido fosfórico PO_4H_3
- 0,5% de ácido clorhídrico HCl
- 4,5% de agua
- 91,0% de alcohol isoamílico.

Tratado a razón de 48,4 Tm/h con amoníaco, de pH comprendido entre 3,5 y 5,5, provee después de escurrido y decantación: - - - - -

10.

1ª) - una fracción sólida que, después de secada representa 1,595 Tm/h de fosfato monoamónico puro. - - - - -

2ª) - 1,718 Tm/h de una fase acuosa que contiene trazas de alcohol isoamílico y compuesta de: - - - - -

15.

- 0,670 Tm/h $PO_4H_2NH_4$
- 0,248 Tm/h $ClNH_4$
- 0,800 Tm/h de agua

3ª) - 45,385 Tm/h de una fase alcohólica que comprende: - - - - -

20.

- 0,105 Tm/h $ClNH_4$
- 1,280 Tm/h de agua
- 44,00 Tm/h de alcohol isoamílico.

La fase acuosa, después de concentración, provee un abono binario N.P. y el alcohol es reciclado para la extracción primaria. - - - - -



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

5.

1.- Procedimiento de separación de ácidos, particularmente de los ácidos fosfórico y nítrico o clorhídrico, caracterizado porque la mezcla de ácidos se trata con amoníaco gaseoso en presencia de uno o varios alcoholes, precipitando el ión fosfórico en forma de fosfato mono y/o diamónico y quedando el ión nítrico o clorhídrico en solución en forma de sal de amonio, hallándose el o los alcoholes en la mencionada solución acuosa o reuniéndose en una fase alcohólica distinta. - - - - -

10.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los alcoholes se eligen entre los alcoholes alifáticos, lineales o ramificados, que comprenden de 1 a 8 átomos de carbono en la molécula, total o parcialmente miscibles an agua. - - - - -

15.

3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque el pH de la solución alcohólica acuosa de ácidos se ajusta entre 3,0 y 5,5 para hacer precipitar 90 a 98% del ácido fosfórico inicial en forma de fosfato monoamónico. - - - - -

20.

4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque el pH de la solución alcohólica acuosa se ajusta entre 7,5 y 8,5 para hacer precipitar 90 a 96% del ácido fosfórico inicial en forma de fosfato diamónico. - - -

25.



5. 5.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque el pH de la solución alcohólica acuosa se ajusta entre 5,5 y 7,5 para hacer precipitar 90 a 96% del ácido fosfórico inicial en forma de una mezcla de fosfatos mono y diamónico en las proporciones deseadas. - -

10. 6.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la fase acuosa, prácticamente exenta de alcohol cuando estos últimos no son miscibles en agua, y que contiene la sal amónica del ácido nítrico o clorhídrico, se utiliza como a tal o concentrada y, en caso conveniente, evaporada y acondicionada. - - - - -

15. 7.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la fase alcohólica obtenida cuando los alcoholes no son miscibles en el agua, es lavada a contracorriente con agua para liberarla de las sales minerales que contiene, siendo estas últimas reunidas en una solución acuosa y el alcohol reciclado en el proceso. - - - - -

20. 8.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque como mezcla de ácidos de partida se utilizan las soluciones obtenidas por extracción alcohólica de las aguas madres resultantes del ataque nítrico o clorhídrico de los fosfatos naturales. - - - -

9.- "PROCEDIMIENTO DE SEPARACION DE ACIDOS". - - -

Todo ello conforme se describe y reivindica en la



presente memoria que consta de diecisiete hojas foliadas y
mecanografiadas por una sola de sus caras y de una lámina
de dibujos que la ilustra.

BARCELONA, 15 ENE. 1968

P. A. M. CURELL SUÑOL

FIG.1

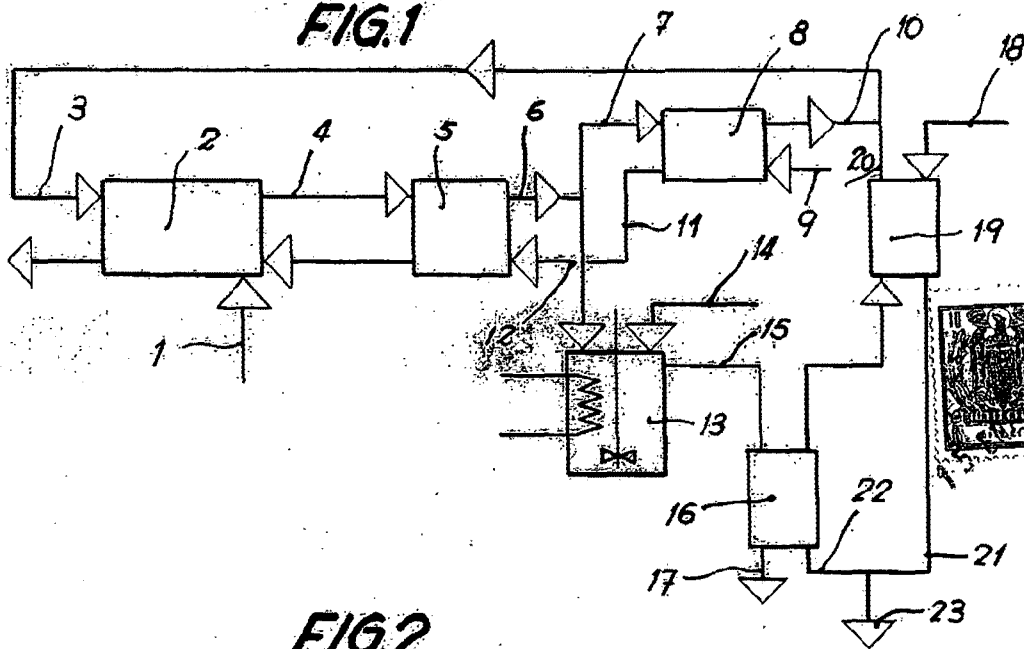


FIG.2

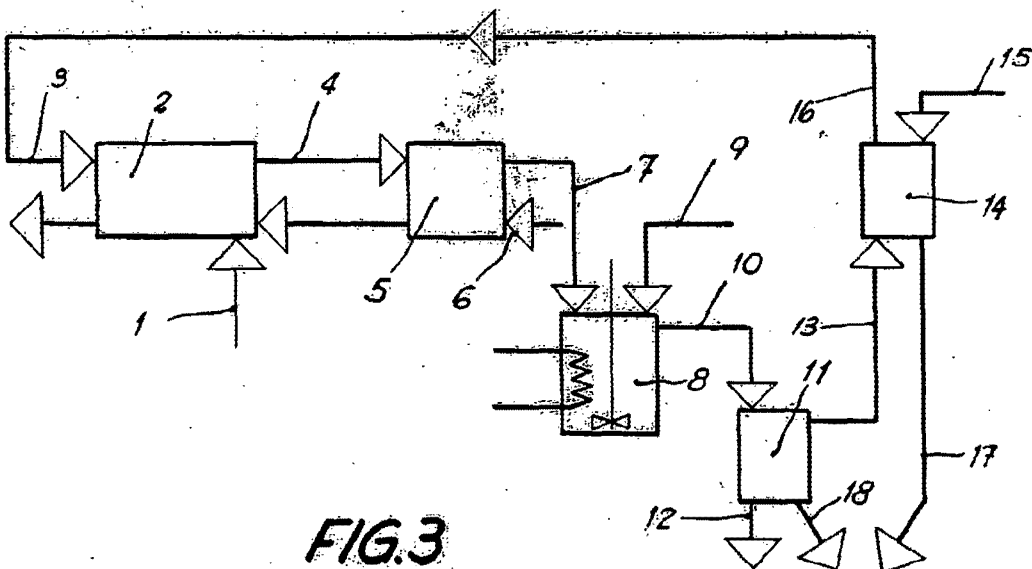
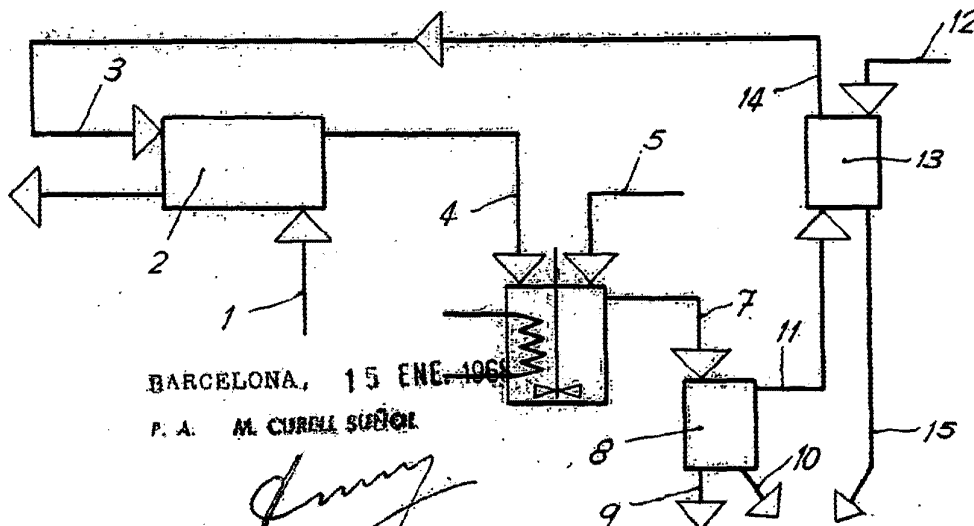


FIG.3



BARCELONA, 15 ENE. 1964

P. A. M. CURIEL SUÑER