



PATENTE DE INVENCION

FMC No. 3148

3509 49

Memoria Descriptiva

sobre:

"PROCEDIMIENTO PARA PURIFICAR ACIDO FOSFORICO"/

Solicitante: FMC CORPORATION, entidad norteamericana, residente en 633 Third Avenue, New York, New York, EE.UU. de A.

Este invento se refiere a la purificación de contenidos en fósforo recuperados de minerales fosfáticos y, de una forma más particular, a la purificación de ácido fosfórico obtenido por acidulación de minerales fosfáticos con ácido sulfúrico.

5.



Uno de los procedimientos más conocidos para la recuperación de contenidos en fósforo de un mineral fosfático en forma de ácido fosfórico es el proceso de "ácido húmedo". En este proceso se acidula con ácido sulfúrico una roca de fosfato que contiene generalmente fósforo en forma de $\text{Ca}_{10}\text{F}_2(\text{PO}_4)_6$, para precipitar contenidos en calcio y recuperar ácido fosfórico. El producto ácido resultante, denominado ácido verde, es idóneo para ser empleado como fertilizante sin tratamiento complementario, pero no resulta apropiado para la mayoría de otras aplicaciones a causa de su contenido en impurezas relativamente elevado.

Se ha acostumbrado a someter el ácido crudo a tratamiento para eliminar cantidades indeseables de impurezas catiónicas tales como hierro, aluminio y magnesio. Un medio sencillo de eliminar estas impurezas catiónicas es aumentar el pH del ácido fosfórico derivado del "ácido húmedo" hasta haberse precipitado las impurezas de hierro, aluminio, calcio y magnesio. La dificultad que ofrece este sistema de purificación es que se pierden grandes cantidades de contenidos en P_2O_5 en el precipitado. Especificando más, a un pH de aproximadamente 7, en que la mayor parte del hierro y aluminio pueden eliminarse, se pierde hasta un 25% aproximadamente de los contenidos en P_2O_5 . Se precisan valores pH más elevados para eliminar los contenidos en calcio y magnesio y con ello se aumentan las pérdidas en P_2O_5 . Además, a medida que se aumenta el pH del ácido, el producto resultante se convierte de una forma progresiva en sales de ácido fosfórico que, como ácido, no son de desear. Otros



procedimientos de purificación ideados comprenden tratamientos térmicos para precipitar metafosfatos seguido de filtraciones, extracciones y reacidulaciones para recuperar un ácido purificado. No obstante, estos procedimientos resultan costosos y exigen sustanciales inversiones de capital en equipo mecánico.

5. Como resultado de lo expuesto, siempre ha existido la necesidad de poder disponer de un proceso de purificación que redujera los niveles de impureza del ácido fosfórico derivado del "ácido húmedo" a niveles aceptables a un costo mínimo y en una operación simplificada.

10. Se ha descubierto ahora que el ácido fosfórico obtenido por acidulación del mineral fosfático con ácido sulfúrico y con una concentración de un 10 a un 30%, aproximadamente, en peso de P_2O_5 puede tratarse para eliminar cantidades sustanciales de impurezas: (a) ajustando el contenido en ión calcio de la solución de ácido fosfórico (como CaO) de un 0,25% a un 3% aproximadamente (y preferiblemente de un 1 a un 3% aproximadamente), en peso; (b) añadiendo ácido fluorhídrico en cantidades suficientes que reaccionen con todas las impurezas cationicas existentes en dicho ácido; (c) precipitando fluoruro de calcio junto con los insolubles de magnesio hierro y aluminio; (d) separando el fluoruro de calcio precipitado y los insolubles coprecipitados de magnesio, hierro y aluminio del ácido fosfórico sobrenadante; y (e) recuperando un ácido fosfórico con cantidades sensiblemente reducidas de impurezas catiónicas.

15. La técnica de purificación de este invento



se basa en el descubrimiento de que los insolubles de aluminio, magnesio y hierro se precipitarán conjuntamente con el fluoruro de calcio cuando se precipiten cantidades suficientes de éste en una solución de ácido fosfórico.

5. Este fenómeno de coprecipitación permite la consecución de una sensible reducción de impurezas de magnesio, hierro y aluminio en el ácido fosfórico.

10. Para llevar a la práctica el procedimiento del presente invento se ajusta el ácido fosfórico por el proceso de "ácido húmedo" de forma que tenga una concentración de un 10% a un 30% en peso de P_2O_5 , aproximadamente preferentemente de un 10% a un 20% aproximadamente. Ulteriormente se ajusta el nivel de calcio del ácido (como CaO) de un 0,25% a un 3% de CaO en peso aproximadamente.
15. Puesto que el ácido fosfórico normal obtenido por el proceso de "ácido húmedo" contiene normalmente un máximo de un 0,25% de CaO aproximadamente, es conveniente añadir calcio para alcanzar la concentración preferible del 1% para conseguir una mayor purificación. Esta adición de calcio se consigue de la forma más conveniente
20. añadiendo carbonato cálcico u otro compuesto cálcico soluble cuyo anión no permanezca en solución o no contamine la solución.

25. Después de haberse ajustado la solución de ácido fosfórico para obtener la concentración y contenido en calcio deseados, se añade a la mezcla ácido fluorhídrico. La forma más conveniente de añadir el HF es hacerlo en forma de solución acuosa al 5-15%. Se añade en cantidades suficientes para precipitar al menos todos
30. los cationes disponibles en la solución. En general es

26 FEB. 1960



- conveniente emplear un ligero exceso. Se ha hallado conveniente la adición de cantidades de HF del orden de un 5% en peso, aproximadamente. La adición de HF y la precipitación ulterior se realizan de la forma más conveniente a temperatura ambiente, pero se pueden emplear temperaturas comprendidas entre 0° y 100°C. Durante la citada reacción el ácido fosfórico derivado del proceso de "ácido húmedo" deberá tener un pH inferior a 2,0 aproximadamente porque se pierden cantidades importantes de P_2O_5 con valores más elevados de pH. Cuando el pH de la mezcla ácida se mantiene por debajo de un 2,0, preferiblemente a un pH de 1,5 aproximadamente, no se sufre pérdida de P_2O_5 .
- 5.
- 10.

- Después se deja reposar el ácido fosfórico tratado con ácido fluorhídrico resultante hasta que haya tenido lugar una total sedimentación de los insolubles. Luego se separa el ácido fosfórico de los insolubles empleando cualquier medio normal como, por ejemplo, mediante decantación inicial seguida de filtración. Como variante, la mezcla puede ser tratada en un filtro, separador ciclónico, etc.
- 15.
- 20.

- El precipitado de fluoruro de calcio separado puede someterse a tratamiento para regenerar el ácido fluorhídrico haciendo reaccionar el fluoruro de calcio con dióxido de silicio y vapor de agua en una zona de reacción térmica a temperaturas de unos 1000°C a unos 1400°C. El reactor térmico empleado para convertir fluoruro de calcio en ácido fluorhídrico puede ser cualquier reactor apropiado de elevada temperatura tal como un horno rotativo y un lecho fluidificado. La reacción produce
- 25.
- 30.



silicato cálcico y ácido fluorhídrico según la fórmula que sigue:



De este modo se regenera ácido fluorhídrico y se recicla en el proceso, sin necesidad de añadir más HF que el necesario para completar.

5. El producto de ácido fosfórico resultante purificado por el proceso anterior tiene una concentración de un 10% a un 30% en peso de P₂O₅ aproximadamente. Cuando se desee, se puede calentar el ácido fosfórico con el fin de concentrarlo a contenidos en P₂O₅ del 50% o más. Esta etapa de concentración disminuye sensiblemente los contenidos en CaO y SO₃ del ácido; los contenidos en calcio y SO₃ se precipitan en forma de sulfato de calcio.

10. Los ejemplos que siguen se exponen para ilustrar el presente invento, pero en modo alguno han de interpretarse como limitación al alcance del mismo.

EJEMPLO 1

20. Experimento A. Se preparó ácido fosfórico derivado del proceso de "ácido húmedo" por acidulación de roca de fosfato con ácido sulfúrico de forma que se obtuviera la composición que sigue:

	P ₂ O ₅	30	%
	CaO	0,25	%
25.	MgO	0,56	%
	Fe ₂ O ₃	1,30	%
	Al ₂ O ₃	1,20	%

30. El ácido fosfórico derivado del proceso de "ácido húmedo", arriba indicado, se trató con ácido fluor-

hidrico que tenía una concentración del 50% en peso, en una cantidad de aproximadamente el 2% del peso del ácido fosfórico. Después de realizar la adición, se dejó reposar la mezcla por espacio de 3/4 de hora y se centrifugó el ácido fosfórico para eliminar los insolubles. En la Tabla I se da la composición del ácido antes y después del tratamiento con HF y el porcentaje de cationes.

Tabla I

10.	Oxido de catión	Antes del tratamiento con HF, % en peso	Después del tratamiento con HF, % en peso	% eliminado
	CaO	0,25	0,12	52
	Fe ₂ O ₃	1,30	1,05	19
	MgO	0,56	0,03	95
15.	Al ₂ O ₃	1,20	0,72	40

Experimento B. Se compusieron una pluralidad de mezclas sintéticas de ácidos fosfóricos derivadas del proceso de "ácido húmedo" similares a la del Experimento A a excepción de que solo se introdujo una impureza catiónica en cada una de las mezclas sintéticas compuestas. A cada una de estas mezclas se añadió ácido fluorhídrico en la misma concentración y en la misma cantidad que las expuestas en el experimento A. En la Tabla II se expone la cantidad de cationes antes y después de haber añadido ácido fluorhídrico.



Tabla II

oxido de catión	Antes del tratamiento con HF, % en peso	Después del tratamiento con HF % en peso	% eliminado
CaO	0,25	0,12	52
5. Fe ₂ O ₃	1,30	1,30	0
MgO	0,56	0,56	0
Al ₂ O ₃	1,20	1,20	0

10. Según se verá en la Tabla II, cuando solo hay presente una impureza catiónica en cada una de las mezclas sintéticas, prácticamente no tiene lugar eliminación de hierro, magnesio o aluminio al añadir el ácido fluorhídrico en ausencia de calcio. La eliminación de estos cationes solo ocurre cuando se precipitan conjuntamente con fluoruro de calcio de la forma expuesta en el Experimento A.

Ejemplo 2

15. Se trató una muestra de ácido fosfórico derivado de "ácido húmedo" que contenía un 30% de P₂O₅, con suficiente carbonato cálcico para llevar el contenido en CaO a un 1,75%. Posteriormente, se añadió ácido fluorhídrico con una concentración del 50% a la mezcla de ácido en una cantidad de aproximadamente el 5% en peso y se dejó reposar el precipitado resultante durante 16 horas. En la Tabla III se expone el contenido en impurezas del ácido resultante y el porcentaje de catión eliminado.



Tabla III

Impureza de óxido	Antes del tratamiento con HF, % en peso	Después del tratamiento con HF, % en peso	% eliminado
CaO	1,75	0,19	89
MgO	0,49	0,12	75
Fe ₂ O ₃	0,79	0,52	34
Al ₂ O ₃	1,15	0,18	84
SO ₃	2,32	0,57	75

EJEMPLO 3

10. Se diluyó con agua ácido fosfórico derivado de "ácido húmedo" que contenía un 53% de P₂O₅ para producir un 20% de ácido P₂O₅. Entonces se añadió suficiente calcio en forma de carbonato cálcico para llevar el contenido en CaO a un 3,05% basado en un 30% de ácido P₂O₅.
15. Ulteriormente se añadió suficiente ácido fluorhídrico en una solución al 10% para llevar la concentración de fluoruro a un 4,9% aproximadamente. Resultó un precipitado que se dejó reposar y que se filtró del ácido fosfórico restante. Se evaporó mediante calor
20. el ácido filtrado hasta que su concentración en P₂O₅ alcanzó un 52%. Después se analizó el ácido y se determino el contenido en impurezas. En la Tabla IV se indican el nivel de impureza de diversos cationes antes del tratamiento con ácido fluorhídrico y después del mismo
25. y el porcentaje de cationes eliminado.



Tabla IV

	<u>Impureza de oxido</u>	<u>Antes del tratamiento con HF, % en peso⁺</u>	<u>Después del tratamiento con HF % en peso⁺</u>	<u>% eliminado</u>
5.	CaO	3,05	0,48	84
	MgO	0,49	0,07	86
	Fe ₂ O ₃	0,79	0,38	52
	Al ₂ O ₃	1,15	0,13	89
	SO ₃	2,33	0,03	99

10. ⁺Basado en un 30% de ácido P₂O₅.

15. Este ejemplo ilustra que la adición de calcio en cantidades de hasta un 3% resulta más eficaz para eliminar otros cationes perjudiciales de la solución de ácido fosfórico que el emplear menores cantidades de calcio. No obstante, permanecen más iones calcio en el ácido fosfórico que si se añaden menores cantidades de calcio, v.g. aproximadamente un 1%, a la solución de ácido fosfórico.

N O T A

20. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención

25. por 20 años en España sobre: Procedimiento para purificar ácido fosfórico, caracterizándose por lo siguiente:

30. 1.- Procedimiento para purificar ácido



fosfórico, de una concentración en P_2O_5 comprendida entre un 10 y un 30% preferentemente entre 10 y un 20% en peso, obtenido mediante acidulación de un mineral fosfático con ácido sulfúrico, caracterizado porque en una

5. primera etapa, se ajusta el contenido en ión calcio de dicho ácido fosfórico entre un 0,25 a un 3%, preferentemente entre un 1 a un 3% en peso calculado como CaO ; en una segunda etapa, se añade ácido fluorhídrico a dicho ácido fosfórico en cantidad suficiente para reaccionar

10. con todas las impurezas cationicas; en una tercera etapa, se precipita el fluoruro de calcio y se coprecipita los insolubles de magnesio, hierro y aluminio; en una cuarta etapa, se separa el fluoruro de calcio precipitado así como los citados insolubles del ácido fosfórico sobrenadante y, en una quinta y última etapa, se

15. recupera el ácido fosfórico con un contenido en impurezas sensiblemente reducido.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el ácido fluorhídrico se añade como solución acuosa al 5-15% en cantidades de hasta un

20. 5% aproximadamente del peso de dicho ácido fosfórico.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los iones calcio se añaden en forma de carbonato cálcico.

4.- Procedimiento para purificar ácido fosforico, tal y como queda descrito en la presente Memoria.

25.

Esta Memoria consta de once hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,
FMC CORPORATION,

26 FEB. 1968
J. GOMEZ ACBOL (MODLI)
p. p. Firmado: A. GARCIA BRAVO