354.375

PATENTE DE INVENCION

que por veinte años se solicita a favor de MULTI MINERALS LIMITED, de nacionalidad canadiense, domiciliada en Toronto Dominion Bank Tower , Toronto 1, Ontario/Canadá, y que ha de recaer sobre " PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE ACIDOS PARTIENDO DE SALES DE ESTOS ACIDOS CONTENIDAS EN EL MATERIAL DE PARTIDA, ESPECIALMENTE DE ACIDO FOSFORICO "

==========

Memoria descriptiva

El registro de la patente de invención que se solicita tiene por objeto garantizar la explotación exclusiva en todo el territorio nacional y sus posesiones de un procedimiento para la preparación de ácidos partiendo de sales de estos ácidos contenidas en el material de partida, especialmente de ácido fosfórico, conforme se describe a continuación.

La invención se refiere a un procedimiento para la preparación de un ácido tal como ácido fosfórico, ácido sulfúrico, ácido arsénico, etc. mediante reacción de un material de partida que contenga una sal de este acido soluble en este ácido, con una lejia madre procedente de una solución saturada, casi saturada o sobre saturada de una sal de éste ácido en el ácido y subsiguiente separación de los cristales suspendidos en la lejia madre y reacción de estos cristales con el ácido, de modo que se pongan en contacto éstos con una resina cambiadora de iones.

La solicitante ha descrito ya un procedimiento para la preparación de un ácido partiendo de un material que contenga una sal de este ácido, en el cual la reacción tiene lugar con un exceso de ácido y la sal formada en la misma y separada de la solución se transforma en el ácido con una resina cambiadora de cationes. En este procedimiento conocido, se emplea un exceso de ácido sobre la cantidad estequiométricamente requerida, preferentemente un exceso séxtuple y el ácido se obtiene, ventajosamente, en forma altamente concentrada.

También ha sido propuesto el desintegrar el material conteniendo fosfato con al menos 71% al peso de ácido fosfórico, dejar enfriar la solución, de suerte que se formen cristales de ortofosfato monocálcico, separar estos, juntamente con la materia insoluble del material de partida, de la lejia madre, lavar los cristales de al menos 71% de ácido fosfórico y separarlos de la materia insoluble acompañante mediante y, finalmente poner el ortofosfato monocálcico libre de materia insoluble en contacto con una resina cambiadora de iones y de esta forma transformarlo en ácido fosfórico.

En la preparación de ácido fosfórico, el método de tra-

bajo conocido presenta algunos inconvenientes en cuanto que la solubilidad en el ácido fosfórico de la sal formada en la reacción, es decir el ortofosfato monocálcio, está en relación directa con la temperatura, existiendo, sin embargo, complicadas circunstancias respecto a la concentración del ácido de desintegración. Con bajas concentraciones de ácido, la sal resulta relativamente insoluble. La solubilidad de la sal aumenta ante concentraciones ascendentes de ácido hasta aproximadamente 47% al peso de $H_3PO_4$ ; con esta concentración, la solubilidad alcanza un máximo. Después de ahí, la solubilidad del ortofosfato monocálcico desciende rápidamente con una concentración ascendente de ácido y llega a ser, para todo fin práctico, demasiado baja en una concentración de por encima de 75% al peso.

Estas propiedades de la solubilidad del ortofosfato monocálcico en el ácido fosfórico determinan un límite máximo para la cantidad de producción en una unidad de volumen de lejia madre, mientras sean válidas las limitadas condiciones de solubilidad de la sal en la lejia madre. En el procedimiento según la invención se saca partido de la limitada solubilidad del ortofosfato monocálcico y se trabaja de acuerdo con ella, diferentemente respecto a los procedimientos de preparación de ácido fosfórico hasta ahora conocidos, dependientes de la limitada solubilidad de ortofosfato monocálcico.

La presente invención, tiene por tanto, la finalidad de proporcionar un procedimiento para la preparación de un ácido, como por ejemplo, ácido fosfórico, en forma de alta concentración, partiendo de un material de partida conteniendo una sal de este ácido, en el cual procedimiento la solubilidad de la sal no constituye factor limitativo y en el que, al contrario de lo que

sucede con los procedimientos conocidos hasta ahora, la relativa insolubilidad del ortofosfato monocálcico no representa el limite superior de la cantidad obtenible de ortofosfato monocálcico transformable en ácido fosfórico con una determinada cantidad de líquido correspondiente a las dimensiones de los recipientes de desintegración y cristalización. Otro propósito más de la invención consiste en conseguir el ácido partiendo de una tal sal procedente de una materia conteniendo ácido, de tal modo que en el proceso se emplée un minimo de energia térmica.

Por la descripción que sigue y las formas de ejecución ilustrativas que en ella aparecen así como por las reivindicaciones finales, se pondrán de manifiesto otras finalidades adicionales de la invención en la que son posibles, dentro del cuadro de los conocimientos de la técnica modos de ejecución de la invención factibles en la práctica, que no se han señalado expresamente.

El procedimiento según la invención se caracteriza en que, en una primera fase del mismo, el material de partida que contiene una sal de este ácido soluble en el mismo, se hace reaccionar con una solución saturada, casi-saturada o sobre-saturada, de una sal de este ácido en el ácido, obteniéndose así una suspensión de partículas de la sal formada en la solución obtenida; finalmente, en una segunda fase del procedimiento, se separan de esta suspensión las partículas de la sal, al menos parcialmente, y, después de ésto, en una tercera fase del precedimiento se pone en contacto la sal de ácido separada con una resina cambiadora de iones y se transforma en el ácido libre.

Si bien el procedimiento según la invención es utilizable para la preparación de varios ácidos como ácido sulfúrico,

ácido arsénico y similares, en gracia a la simplicidad, se describirá a continuación en detalle solamente para la preparación de ácido fosfórico.

Para la preparación de ácido fosfórico según el procedimiento de la invención, se tomará un material que contenga fosfato como, por ejemplo, apatita, en la primera fase del procedimiento; en la segunda fase del procedimiento se separan partículas de ortofosfato monocálcico, y en su tercera fase se ponen en contacto estas partículas con la resina cambiadora de iones y se transforman en ácico fosfórico libre.

El procedimiento según la invención se basa, por tanto, en el conocimiento de que se puede emplear como medio reactivo una lejia madre saturada con ortofosfato cálcico, consiguiendose obtener una cantidad prácticamente ilimitada de ortofosfato monocálcico adicional, mediante reacción con otras cantidades de ácido fosfórico y apatita o cualquier material análogo que contenga fosfato. Cuando, de esa manera se utiliza la relativa insolubilidad del ortofosfato monocálcico en ácido fosfórico, manteniendo la lejia madre siempre en estado saturado, se pueden conseguir realmente, en la práctica, cantidades ilimitadas de ortofosfato monocálcico, transportarlas y filtrarlas, de una determinada unidad de volumen de lejia madre. El factor limitador es, entonces, solamente la concentración en la cual la lejia madre pierde su fluidez y se hace efectivamente sólida.

Con el procedimiento según la invención es posible obtener cantidades de más de 750 partes de ortofosfato monocálcico de cada mil partes de lejia madre, transportándolas y filtrándolas sin problemas mecánicos o químicos .

No se requiere ninguna reducción fuerte de temperatura para separar de la lejia madre el ortofosfato monocálcico di-

suelto ya que el ortofosfato monocálcico se encuentra ya en la lejia madre en forma de una suspensión de materia cristalina no disuelta. Por ello, como se aplica una lejia madre previamente saturada, no es practicamente posible otra solución más de ortofosfato monocálcico a una determinada temperatura en la cual se mantenga la lejia madre. Un pequeño gradiante de temperatura entre el recipiente de desintegración y el recipiente cristalizador facilita la aglomeración de los cristales presentes en la suspensión. Se puede obtener un crecimiento más de cristales de la solución en la suspensión mediante la precipitación de ortofosfato monocálcico adicional.

El procedimiento según la invención es especialmente ventajoso porque se puede obtener con un mínimo de pérdida en energia térmica, una determinada cantidad de ortofosfato moncálcico de la lejia madre, pues una tal pérdida de energia debe siempre ser sustituida. El procedimiento según la invención , tiene, por tanto, especial ventaja frente a los otros procedimientos de desintegración en los cuales la cristalización solo puede obtenerse por enfriamiento y correspondiente pérdida de energia térmica.

Se puede, ciertamente, realizar el procedimiento según la invención con un material proferido que contenga fosfato aunque se menciona aqui la apatita (fluorfosfato tricálcico) como material de partida típico conteniendo fosfato. Se sobreentiende que el procedimiento según la invención no se limita alempleo de apatita sino que se puede emplear con análogos resultados el material conteniendo fosfato que se prefiera., entre los conocidos en la técnica.

Cuando se emplea como material de partida un mineral de fosfato que , junto al material que contiene el fosfato,

contiene una materia insoluble libre de fosfato, entonces, se encuentran en la lejia madre, adicionalmente al ortofosfato monocálcico en suspensión, sustancias sólidas insolubles. Es preferible realizar la separación del ortofosfato monocálcico y de la materia sólida insoluble ( la ganga) con la ayuda de la solubilidad del ortofosfato monocálcico. Cuando el contenido de sal en suspensión es relativamente bajo, entonces, se pueden separar los restos de materia sólida no desintegrada parcialmente mediante separación provocada por la diferente gravedad y decantación de la lejia madre.

Alternativamente, se puede, si asi se desea, disolver primeramente el ortofosfato monocálcico filtrado y lavado en un disolvente apropiado, preferentemente ácido fosfórico, y filtrar la disolución para separar la materia sólida no decantada y , entonces, la solución clara hacerla reaccionar con la resina cambiadora de iones, con lo cual se separan el calcio y otros cationes contenidos en ella,como por ejemplo, tierras raras que puedan estar presentes.

En general la cantidad de materia extraña que se encuentre en apatita apropiada y que no sea soluble en ácido ortofosfórico es, en relación al conjunto del material, relativamente pequeña.

Con fosfatos brutos que contengan especialmente mucha materia extraña como material de partida se puede separar el material no desintegrado mediante una fase adicional de disolución y filtrado en conjunción con el filtrado y centrifugado y el lavado y antes de la reacción con el cambiador de iones.

A continuación se describirá a título de ejemplo detalladamente, una forma de ejecución del procedimiento

según la invención.

Se satura el ácido fosfórico, agregando simplemente apatita o cualquier otro material que contenga fosfato, sin cesar hasta que una tal agregación de material conteniendo fosfato comience a formar partículas a simple vista. La cantidad requerida para la saturación depende del contenido en $P_2O_5$ del material conteniendo fosfato, del contenido en $P_2O_5$ del ácido ortofosfórico empleado para la reacción con el material y de la temperatura ambiente. No es posible señalar por anticipado las especiales condiciones determinables para todas las posibles combinaciones y conjugaciones en relación a los materiales y a las temperaturas que intervengan. Estas condiciones se revelan por simple fin de conseguir un pronto contacto del material con el ácido fosfórico y es conveniente insuflar continuamente aire o nitrógeno, o cualquier otro gas inerte, a través del medio reactivo, a fin de que se eliminen el fluor y sus combinaciones volátiles, que se forman en la reacción de desdoblamiento del fluoruro de calcio, así como otros compuestos de fluor que puedan encontrarse en la apatita o en otro material conteniendo fosfato que se emplée para la preparación del fosfato monocálcico.

A la solución saturada de ortofosfato monocálcico en ácido fosfórico así preparada, que se denominará lejia madre, se agrega, en cantidades sustancialmente estequiométricas, mateiral conteniendo fosfato y ácido fosfórico, continua o intermitentemente, de suerte que se forme la deseada cantidad de ortofosfato monocálcico en cada unidad de tiempo, correspondiente a la siguiente ecuación reactiva general:

$$M_x(PO_4)_y \cdot (A,B \ldots P)O_z \cdot F + H_3PO_4 \rightarrow M(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O + (A,B, \ldots P)_a H_2PO_4)_b + XF$$

En ella , el primer grupo a la izquierda de la ecuación representa el material conteniendo el fosfato complejo empleado y, los compuestos al lado derecho de la ecuación reactiva, indican los productos obtenidos con la reacción.

Entonces, con una predeterminada velocidad de fluidez que depende de la deseada concentración en ortofosfato monocálcico, por cada unidad de volumen de la atribuida lejia madre, se hace pasar la lejia madre por un recipiente de sedimentación o por un filtro en donde se separan al máximo posible, al menos parcialmente, la materia sólida no decantada que arrastre y, entonces, se conduce la lejia madre a un recipiente de cristalización o se introduce directamente la lejia madre en el recipiente de cristalización y se mantienen en él los cristales de ortofosfato monocálcico un tiempo determinado de modo que tenga lugar un aumento de la cristalización y aglomeración. La lejia se sustrae del cristalizado con una velocidad de fluidez correspondiente a la velocidad de introducción y se pasa por un filtro o una centrifugadora en donde se separa de la lejia madre el ortofosfato monocálcico en suspensión. La lejia madre libre de cristales se vuelve a llevar al recipiente de desdoblamiento para sustituir la cantidad que continuamente sale del mismo. El ortofosfato monocálcico separado de la lejia madre se lava a fin de que se eliminen todos los vestigios de la lejia madre en él contenido, o arrastrados con él, que llevan consigo cationes impurificados como, por ejemplo, hierro, aluminio o tierras raras que habitualmente llevan los minerales de fosfato como, por ejemplo la apatita , así como aniones de fluor. Para ello se emplea, como medio de lavado, agua saturada con ortofosfato monocálcico, o ácido fosfórico igualmente saturado con ortofosfato monocál-

cico o ácido fosfórico relativamente concentrado, que se halle concentrado de tal modo que solamente pueda disolverse en él una mínima parte de la sal filtrada.

Cuando se emplee ácido como líquido de lavado se pone este hasta en las cantidades estequiométricas requeridas para la preparación de ortofosfato monocálcico, después de lo cual el líquido de lavado vuelve a llevarse al recipiente de desdoblamiento.

En la medida en que se requiera separar del ortofosfato monocálcico lavado la materia sólida no disuelta que lo acompaña pueden disolverse de nuevo los cristales, preferentemente en ácido fosfórico y filtrar la solución resultante para separar los residuos insolubles. La solución filtrada se pone, entonces, en contacto con la resina cambiadora de cationes en forma de hidrógeno y se transforma en ácido fosfórico.

Los iones de calcico u otros cationes que pueden estar presentes como, por ejemplo $Fe^{+++}$ , $Al^{+++}$ o moléculas de otros compuestos que actuen como cationes como , por ejemplo, $AlF_2^+$ , se pueden separar selectivamente mediante la resina cambiadora de cationes. Los iones de hidrógeno así cedidos por la resina suministran los iones de hidrógeno requeridos para la obtención del ácido ortofosfórico, según la siguiente ecuación:

$$RH_2 + Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O \rightarrow RCa + 2\ H_3PO_4 + H_2O$$

Cada cation, por ejemplo, Fe, Al o Si que en el lavado con solución de lavado acuosa o ácida, no haya sido separado, será, de todos modos, captado por la resina cambiadora de iones.

La resina cambiadora de iones saturada de calcio puede ser regenerada con ácido minerales, por ejemplo con ácido sulfúrico o ácido clorhidrico. La elección del ácido de regene-

ración estará condicionada por el costo de este ácido y la posibilidad de empleo del producto de la regeneración , por ejemplo, del sulfato de calcio o del cloruro de calcio.

Cuando se pone directamente en contacto un producto cristalino en forma seca con la resina cambiadora de cationes, bajo los efectos de calor y agitación, entonces se disuelve el material cristalino en el medio ácido existente en la resina cambiadora de cationes bajo liberación de ácido fosfórico y saturación de la resina con iones de calcio. Se obtiene así, el mismo producto final que cuando se aportan los cristales en forma disuelta.

El ácido así preparado está constituido por nuevo ácido contenido en $P_2O_5$ estequiometricamente equivalente al material conteniendo fosfato aportado, con deducción de las pérdidas habidas en el procedimiento y el ácido introducido en el ciclo que se haya requerido para la transformación del material conteniendo fosfato en ortofosfato monocálcico. El ácido empleado para el lavado del ortofosfato monocálcico puede proceder total o parcialmente del ácido del ciclo.

Cuando el ortofosfato monocálcico, se disuelve en primer lugar en ácido fosfórico, antes de ponerlo en contacto con la resina cambiadora de iones, entonces, se necesita una tercera porción de producto y precisamente en una cantidad que corresponda al ácido agregado para la disolución del ortofosfato monocálcico.

Ejemplos de resinas cambiadoras de cationes de apropiada fuerza ácida son tales como las de los tipos de ácidos fenolmetilsulfónico, las de naturaleza sulfonada nuclear o productos de carbono sulfonados. Resinas cambiadoras de iones de esta clase han sido descritas en las patentes estadounidenses nºs 2.191.853, 2.366.007 y 2.518.420. También

las comercialmente conocidas resinas cambiadoras de iones denominadas bajo las marcas Duolite C-20 , Amberlite IR-100, Amberlite IR-105, Amberlite IR-120, Wolfatif P, Wolfatit K y Zeo Karb son aptas para incluirse en el procedimiento según la invención, como ejemplos. A continuación se pone de manifiesto el procedimiento según la invención mediante varios ejemplos ilustrativos , pero no limitativos:

## E J E M P L O 1

Primera fase del Procedimiento

240 g de apatita de la siguiente composición: 39,6 % $P_2O_5$, 41,1 % CaO, 2,6 % $Fe_2O_3$, 2,4 % $SiO_2$ , 1,13 % $Al_2O_3$ y 2,7% F se agregaron a 3.000 ml de ácido fosfórico de 65 % de calidad técnica, a 100° C bajo constante agitación. Simultáneamente se insufló aire a través del líquido para eliminar el HF. Después de cierto tiempo se pudo observar a simple vista la formación de cristales de ortofosfato monocálcico. A la solución sobre-saturada así formada de ortofosfato monocálcico en ácido fosfórico se agregó en el recipiente de desdoblamiento, 100 g más de apatita y una cantidad estequiométrica de $H_3PO_4$ de 55% al peso. La temperatura en el recipiente de desdoblamiento se mantuvo alrededor de 100°C, con agitación continua.

Segunda fase del Procedimiento.

La suspensión formada en la primera fase del procedimiento de fosfato monocálcico se condujo en cantidades parciales de 500 ml del recipiente de desdoblamiento a un recipiente de decantación y, allí, se dejó reposar a una temperatura de alrededor de 95°C un corto tiempo para que las impurezas gruesas, no desintegradas, pudieran precipitarse y, entonces, se trasladó la suspensión a un recipiente de cristalización mantenido a una temperatura de 85°C, donde tuvo lugar otra formación adicional

de cristales.

El material retirado del recipiente de cristalización se filtró a través de una frita de vidrio y se lavó. Como solución de lavado se empleó ácido fosfórico de 55% al peso, que previamente había sido saturado con ortofosfato monocálcico . Los cristales de ortofosfato monocálcico lavados y secados contenían 12% de $H_3PO_4$ libre.

Tercera fase del procedimiento

Los cristales de ortofosfato monocálcico así obtenidos se transformaron en ácido fosfórico muy puro mediante el empleo de una resina cambiadora de cationes del tipo Dowex 50 W X-8 (de un grupo $SO_3$ Na que contenía un copolímero de esteril-divinilbenzol) en forma de hidrógeno.

La lejía madre del líquido de lavado que se había retirado del filtro se volvió a llevar al recipiente de desintegración. Este líquido retornado contenía aproximadamente la cantidad de $H_3PO_4$ que se requiere para la desintegración de la apatita. El líquido fue poco más o menos, completamente saturado con ortofosfato monocálcico. Cuando se prefiere la desintegración de la apatita con esta solución, entonces, comienza la formación de cristales de ortofosfato monocálcico prácticamente en el acto, con el comienzo de la reacción de desdoblamiento.

Se realizaron en total 22 ciclos de esta clase. En ellos se emplearon las siguientes cantidades:

| | | |
|---|---|---|
| $H_3PO_4$ | (55%) | 1.329 ml |
| $H_2O$ | | 2.145 ml (Sustitutivo de pérdidas por evaporación) |
| Apatita | | 544 g |

Se obtuvo en ortofosfato monocálcico:

$Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$ 617,86 g (húmedo) = 720,26 g (seco)

Además habia una cantidad no determinada de ortofosfato monocálcico contenida en la lejia madre empleada en el ciclo. La cantidad de la solución de ciclo alcanzó 3.000 ml y correspondió a la cantidad aportada al principio en ácido fosfórico de 65% al peso.

En cada ciclo se retiró una determinada cantidad de solución de desintegración después de la cristalización del ortofosfato monocálcico, pues, bajo condiciones prácticas de funcionamiento, se requiere ésto para la retirada de las impurezas tales como hierro, aluminio, plomo etc. que van surgiendo en el desarrollo del ciclo. La cantidad de solución de desintegración separada de esta manera alcanzó 1.836 ml. Esta cantidad fue reemplazada mediante una cantidad correspondiente de ácido fosfórico con un contenido de $H_3PO_4$ de 65% al peso.

El contenido del recipiente de decantación consistia en impurezas gruesas, insolubles, de la apatita. Estas se secaron y pesaron. La cantidad alcanzó 8,1 g. No se pudo determinar el contenido en $P_2O_5$ .

## E J E M P L O 2

2.000 mililitros de ácido ortofosfórico de 75% al peso, el cual habia sido ya empleado para la obtención del ortofosfato monocálcico, se calentaron bajo continua agitación a unos 100°C para conseguir una solución lo más completa posible del ortofosfato monocálcico presente en el ácido y, además, para tener seguridad de que el ortofosfato monocálcico no disuelto, quedará en suspensión en la disolución y no se precipitará en el fondo del recipiente. Después de que la solución se habia calentado a la temperatura del tratamiento, se comenzó a insuflar aire continuamente, y esta

insuflación de aire se mantuvo hasta que los fluoruros volátiles fueron eliminados lo más completamente posible.

La lejia, así obtenida, se empleó como medio reactivo y se agregó a la misma 100 g de concentrado de apatita que se habia conseguido de mineral de apatita magnitita titanifera de Nemenos con un contenido de 39,60 % en $P_2O_5$ , 50,03 % en CaO, 4,34 % en $SiO_2$ , 0,08 % en $Al_2O_3$, 1,75 % en Fe soluble en ácido clorhidrico y 2,72 % en F y se transformó en ortofosfato monocálcico con la cantidad estequiométrica de $H_3PO_4$ de 55 % al peso. Se consiguieron así, en total, 72,2 ml de ácido. La suspensión de fosfato monocálcico se extrajo del recipiente de desintegración en porciones de 500 ml de lejia madre que se dejaron durante un corto tiempo en un recipiente de decantación, de suerte que la materia sólida no disuelta, en su mayor parte díóxido de silicio, pudiera decantarse y, entonces, se trasladaron a un segundo recipiente en el que el material se mantuvo a una temperatura de aproximadamente de 89°C para alcanzar una nueva formación de cristales.

El material sacado del cristalizador se filtro entonces, en un filtro de frita de vidrio y se lavó. Como solución de lavado se empleó ácido fosfórico de 75% al peso que previamente habia sido saturada con ortofosfato monocálcico técnico. Después de adelgazarlo a un contenido de 55 % , el líquido de lavado se llevó de nuevo al recipiente de desintegración y sirvió para sustituir el ácido gastado en la obtención del ortofosfato monocálcico. El adelgazamiento a 55% se realizó para compensar la pérdida de agua originada por la evaporación. En el filtrado se consiguieron 189 g de ortofosfato monocálcico con 12 % de ácido fosfórico libre. La diferencia entre el ortofosfato monocálcico conseguido y el rendimiento teórico resultó por el material no retirado del recipiente de desintegración

del recipiente de decantación y del cristalizador.

Cantidades parciales, si es caso, de 14 g de éste ortofosfato monocálcico, se disolvieron si es caso, en 58 ml de ácido fosfórico de calidad técnica de 30% o 35% o 40% o 45% al peso. Las disoluciones resultantes se pusieron en contacto con, si es caso, 56 ml de una resina cambiadora de iones, en forma de hidrógeno, del tipo Dowex 50W X-8 . Las columnas se eluyeron con agua hasta un valor pH de 6,0 y lo eluido se investigó sobre $H_3PO_4$. La concentración del ácido averiguada fue de 33 % o 38 % o 43 % o 48,5 % al peso.

Es evidente que el procedimiento precedentemente descrito tiene muchas posibilidades de trabajo. La relación entre los componentes aportados y el producto obtenido, puede variar en una amplia esfera, en lo cual ha de considerarse como factor limitativo la facultad de cabida y de transporte de la lejia madre en cuanto a la cantidad del ortofosfato monocálcico formado en ella. Se puede en consecuencia regular la salida de producto mediante una simple regulación de la aportación de materia prima, según se desée. En tanto que el volumen y la velocidad de la lejia madre permanezcan constantes, permanecerá también igual la cantidad del rendimiento de producto, con un dispositivo determinado. Se puede, sin embargo regular el volumen de ortofosfato monocálcico en suspensión en cada unidad de lejia madre, mediante la velocidad de fluencia, sin que se varien las cantidades aportadas o retiradas de material conteniendo fosfato, el ácido de desintegración o el ortofosfato monocálcico.

Se pueden ajustar los gradiantes de temperatura entre el recipiente de desintegración, el dispositivo de cristalización y el filtro , en la forma que sea deseable en cada caso para la finalidad perseguida o según la ordenación de los aparatos; esto es, sin embargo, de importancia secundaria . El

único efecto de la reducción de temperaturas, en el ciclo desde el recipiente de desintegración a la centrífuga de filtrado, está en que la cantidad contenida como sal disuelta en la lejia madre sería más baja en ortofosfato monocálcico. Los límites de temperatura señalados arriba están dados en reazón de la resistencia a la temperatura del material de filtrado y la concentración del ácido ( lejia madre) . Los límites de temperatura más bajos están acordados teniendo en cuenta que la reacción no podria entonces desarrollarse a una velocidad tal como la requerida por razones económicas.

Como la velocidad de reacción en la reacción entre el ácido fosfórico y un material conteniendo fosfato se influye favorablemente cuando esta reacción se desarrolla en un medio ácido ya saturado con ortofosfato monocálcico, la velocidad de reacción entre los componentes reactivos no representa un factor limitativo en si.

A continuación se da un ejemplo para la ejecución del procedimiento según la invención con apatita de diferentes materiales de partida:

$$Ba_3(PO_4)_2 + 3H_3PO_4 = 3Ba(HPO_4)_2$$
$$Ba(HPO_4)_2 + RH_2 = RBa + 2H_3PO_4$$

Los siguientes ejemplos ilustran la adaptación del procedimiento, según la invención, para la obtención de ácido fosfórico, a diferentes ácidos:

$$Al_2(SO_4)_3 + H_2SO_4 = 2Al(HSO_4)_3$$
$$Al(HSO_4)_3 + 3RH = R_3Al + 3H_2SO_4$$
$$Bi_2(SO_4)_3 + 3H_2SO_4 = 2Bi(HSO_4)_3$$
$$Bi(HSO_4)_3 + RH_3 = RBi + 3H_2SO_4$$
$$Cu_3(AsO_4)_2 + H_3AsO_4(fluido) = Cu(H_2AsO_4)_2$$
$$Cu(H_2AsO_4)_2 + RH_2 = RCu + 2H_3AsO_4$$

Dado que son posibles numerosas modificaciones en cuanto a la forma, la disposición y la construcción del dispositivo y del procedimiento sin que se desborde el ámbito de protección y sin que se pierdan las ventajas señaladas, se sobreentiende que los precedentes modos de ejecución solamente se dan como aclaración e ilustración del invento sin que, sin embargo lo limiten.

## NUEVA DE REIVINDICACIONES

Se reivindica como propio y nuevo a favor de la firma Multi Minerals Limited, domiciliada en Toronto, lo especificado en las siguientes reivindicaciones:

PRIMERA.- Procedimiento para la preparación de un ácido partiendo de un material de partida que contiene una sal de este ácido que es soluble en este ácido, caracterizado en que en una primera fase del procedimiento, el material de partida se hace reaccionar en el ácido con una solución saturada, casi saturada o sobre-saturada de una sal de este ácido, obteniendo así , en la solución, una suspensión de partículas de la sal formada; seguidamente, en una segunda fase de procedimiento, se separan de esta suspensión al menos parcialmente, las partículas de la sal y luego, en una tercera fase del procedimiento, la sal del ácido que se ha separado se pone en contacto con un - cambiador de iones y se transforma en ácido libre.

SEGUNDA.- Procedimiento según la reivindicación primera, caracterizado en que, en la primera fase del procedimiento, el resto de ácido y el resto de material de partida se aportan sustancialmente en proporciones cuantitativas estequiométricas.

TERCERA.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado en que las partículas de la sal formada que acompañan a partes constitutivas insolubles del material de partida se separan de la solución antes

de que las partículas de la sal se hayan precipitado.

CUARTA.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado en que, después de la precipitación de las partículas de la sal formada, se devuelve la solución restante a la primera fase del procedimiento.

QUINTA.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado en que, las partículas precipitadas de la sal formada, se lavan antes de que éstas se pongan en contacto con la resina cambiadora de iones.

SEXTA.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizada en que se prepara ácido fosfórico y para ello, en la primera fase del procedimiento, se aplica un material de partida conteniendo fosfato, tal como, por ejemplo, apatita; en la segunda fase del procedimiento se separan partículas de ortofosfato monocálcico , y éstas en la tercera fase del procedimiento, se transforman en ácido fosfórico libre, mediante la resina cambiadora de iones.

SEPTIMA.- Procedimiento según la reivindicación sexta, caracterizado en que el material de partida que contiene fosfato se hace reaccionar en una temperatura de más de 95°C.

OCTAVA.- Procedimiento según una de las reivindicaciones sexta o séptima, caracterizado en que en la segunda fase del procedimiento se lavan partículas precipitadas del ortofosfato monocálcico con un líquido llevado hasta saturación con òrtofosfato monocálcico, el cual líquido es acuoso o bien es ácido fosfórico.

NOVENA.- Procedimiento según la reivindicación octava , caracterizado en que el líquido de lavado se devuelve, por lo menos parcialmente, a la primera fase del procedimiento.

DECIMA.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones sexta a novena, caracterizada en que, en la segunda fase del procedimiento, se introducen en el cambiador de iones partículas desprendidas del ortofosfato monocálcico en forma de una suspensión de cristales.

UNDECIMA.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones sexta a décima, caracterizado en que, en la segunda fase del procedimiento , se disuelven partículas, desprendidas del ortofosfato monocálcico, en un ácido fosfórico con un contenido de 30 a 50% de $H_3PO_4$, preferentemente, bajo calentamiento.

DUODECIMA.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones sexta a undécima caracterizado en que la solución en la primera fase del procedimiento se establece con una concentración de ácido fosfórico, de al menos, 40% de $H_3PO_4$

DECIMATERCERA.- " PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE ACIDOS PARTIENDO DE SALES DE ESTOS ACIDOS CONTENIDAS EN EL MATERIAL DE PARTIDA, ESPECIALMENTE DE ACIDO FOSFORICO "

Tal y como se deja descrito en la memoria precedente que consta de veinte hojas foliadas y mecanografiadas por una sola de sus caras.

Madrid, 27 Mayo 1968

P.A.de Multi Minerals Limited

Victor Gil Vega