



SECCION TECNICA
REGISTRACION I. P. C.
CLASE <u>C07</u>
SUBCLASE <u>F</u>

PATENTE DE INVENCION

367197

MEMORIA DESCRIPTIVA

Sobre:

" PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE AGENTES DE CONTROL DE
ESPUMA "

Solicitante: CONTINENTAL OIL COMPANY, entidad norteameri-
cana, con domicilio en 1000 South Pine Street,
PONCA CITY, Oklahoma (U. S. A.).

Inventores: Mr. John W. McBroom y Mr. Barry B. Rein.



Extracto de la descripción.

El espumado durante la acidulación de roca fosfática para producir ácido fosfórico por el procedimiento en húmedo, se reduce mucho mediante la adición de un reactivo que comprende una mezcla de alcohol de 16 o más átomos de carbono y un alcohol etoxilado cubierto con óxido butilénico, producido de un alcohol de 10 o más átomos de carbono.

Descripción:

Esta invención se relaciona con la reducción de espuma durante la producción de ácido fosfórico por el procedimiento en húmedo. En un aspecto, la invención se relaciona con un método y una composición útiles para reducir la formación de espuma durante la acidulación de roca fosfática con ácido, especialmente ácido sulfúrico.

En la producción de ácido fosfórico mediante el denominado procedimiento en húmedo, los valores fosfáticos en forma de roca fosfática son diferidos con un ácido mineral, normalmente ácido sulfúrico. Debido a la liberación de dióxido de carbono y otros gases, y por la naturaleza de la reacción, se genera una espuma bastante estable. Si no se controla, esta espuma puede dar lugar a graves dificultades de elaboración e incluso, en casos extremos, a una interrupción del proceso. La severidad de la espuma depende del tipo de roca fosfática, del ritmo de tratamiento, del tipo de agente anti-espumante usado y de otras variables.

En consecuencia, es un objeto de esta invención reducir la cantidad de espuma producida durante la digestión con ácido de roca fosfática, proporcionándose en consecuencia un nuevo método y composición para el control



de la espuma.

Se ha descubierto ahora que la adición de un reactivo antiespumante a la mezcla de digestión, cuyo reactivo comprende una mezcla de uno o más alcoholes de 16 ó más átomos de carbono por molécula y uno o más alcoholes etoxilados, cubiertos con óxido butilénico, derivados de alcoholes de 10 o más átomos de carbono por molécula, tiene por resultado una espuma grandemente reducida.

Más específicamente, el inhibidor de espuma de esta invención comprende una mezcla de un alcohol y un alcohol etoxilado en una relación comprendida entre 70:30 y 90:10 aproximadamente, calculado por peso. Dentro de estos valores, el extremo elevado, por ejemplo de 80:20 a 90:10 aproximadamente, es preferible.

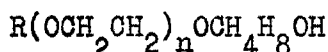
El componente alcohólico puede comprender un solo alcohol o una mezcla de ellos, cuyo tamaño medio entre en los valores preferidos, concretamente de 16 a 30 átomos de carbono por molécula aproximadamente, y preferiblemente de unos 16 a 22 átomos de carbono por molécula. El componente alcohólico será muy preferiblemente del tipo primario de cadena recta; se ha descubierto que los alcoholes de cadena ramificada, secundarios y terciarios son mucho menos efectivos que los alcoholes primarios de cadena recta en la composición de la invención. Adecuados alcoholes incluyen, pero sin carácter limitativo, el n-hexadecanol, n-octadecanol, n-nonadecanol, n-eicosanol y n-triacontanol,

El componente alcohólico etoxilado y cubierto con óxido butilénico puede basarse análogamente en un solo alcohol o en una mezcla de ellos cuyo tamaño medio entre en los valores preferidos, concretamente de 8 a 14 átomos



13 MA

de carbono por molécula, y preferiblemente de 10 a 12, aproximadamente. Estos alcoholes corresponden a la fórmula general:



5. en la que R es un grupo alquilo $\text{C}_8\text{-C}_{14}$ y n indica una gama de números enteros que representan la distribución estadística de unidades oxietilénicas obtenidas mediante condensación de 4 a 10 moles de óxido etilénico con un mol del compuesto que proporciona los citados grupos hidrocarburos,
10. concretamente un monoalcohol alifático superior. Los compuestos que tiene átomos de hidrógeno sustituibles, útiles para preparar los etoxilatos básicos de esta invención, son los diversos monoalcoholes alifáticos de grado detergente. Los preferidos monoalcoholes son los alcoholes lineales,
15. tales como los ejemplificados por los alcoholes primarios obtenidos de acuerdo con el método sintético de Ziegler o los alcoholes secundarios preparados por el procedimiento OXO. Alcoholes particularmente deseables son los alcoholes primarios lineales. Ampliamente inclusivos de éstos
20. últimos, así como de los alcoholes secundarios lineales, son los que contienen de 8 a 14 átomos de carbono. Alcoholes especialmente útiles incluidos en estos valores, son los alcoholes C_{10} - C_{12} y mezclas de ellos.

- Los etoxilatos de los anteriores compuestos que
25. contienen un átomo de hidrógeno sustituible pueden prepararse por métodos convencionales. Es aplicable la catálisis ácida o básica. Sin embargo, la catálisis básica es preferible, Ejemplificativo de las bases adecuadas es el hidróxido sódico. El trifluoruro de boro es el preferido
30. catalizador ácido para efectuar la condensación.



- El procedimiento general para la realización de la reacción de condensación implica la adición de la cantidad requerida de óxido etilénico al alcohol, junto con el catalizador seleccionado, y el calentamiento de los reactivos a una elevada temperatura bajo presión autógena.
5. La etoxilación o reacción de condensación puede efectuarse a una gama de temperaturas de 159,9 a 193,3°C aproximadamente. La preferida gama de temperaturas es de unos 171,1 a 182,2°C. Los citados valores de temperatura son aplicables al catalizador preferido, específicamente el hidróxido sódico. Cuando se usa un catalizador ácido, tal como trifluoruro de boro, deberá observarse una temperatura inferior. Para tales catálisis, es adecuada una gama de temperaturas de 79,4 a 104,4°C aproximadamente.
- 10.
15. La cantidad de óxido etilénico a reaccionar con el monoalcohol depende principalmente de su peso molecular. Al aumentar el peso molecular de la porción hidrófoba, en práctica común el uso de unas cantidades correspondientemente mayores de óxido etilénico. Para la amplia gama de alcoholes aquí considerados, las correspondientes cantidades de óxido etilénico varían entre 4 y 10 moles por mol del alcohol. Es aplicable un nivel de óxido etilénico de 5 a 9 moles por mol de los preferidos alcoholes C₁₀ a C₁₂ y muy preferiblemente se seleccionará de manera que proporcione del 59 al 61% en peso aproximadamente de óxido etilénico.
- 20.
- 25.

De acuerdo con esta invención, los etoxilatos anteriormente descritos se reaccionan luego con óxido butilénico de manera tal que una porción sustancial de los compuestos etoxilados sean terminados con un grupo hidro-

30.



- xibutóxilo. Una cantidad aplicable de óxido butilénico para conseguir tal cobertura es la de 0,5 a 1,5 moles de óxido butilénico por mol del etoxilato. Las composiciones preferidas son las obtenidas mediante ulterior condensación
5. del producto etoxilado con 0,8 a 1,0 mol aproximadamente de óxido butilénico. Asimismo, pueden usarse catálisis básicas o ácidas para conseguir la cobertura del etoxilato. Desde el punto de vista de un tratamiento conveniente, es preferible una base tal como el hidróxido sódico. Sin embargo, el uso de un catalizador ácido, tal como trifluoruro de boro, para este fin, tiene por resultado un producto que presenta un aspecto físico algo mejor que el de los materiales cubiertos preparados mediante el uso de catálisis básica para la operación de cobertura. Los respectivos valores de temperaturas, incluyendo los valores preferidos anteriormente señalados en relación con la preparación del etoxilato, son precisamente aplicables para conseguir la cobertura de aquél con el óxido butilénico. Pueden usarse los diversos óxidos butilénicos para preparar los materiales no iónicos de este detergente. El óxido 1,2-butilénico es el material preferido de cobertura.
- 10.
- 15.
- 20.

- Los dos componentes del presente reductor de espuma son normalmente sólidos a temperaturas ambientes, como lo es también su mezcla. Pueden solubilizarse para su uso como líquido a bajas temperaturas ambientes, por ejemplo a 15,4°C, mediante el uso de un adecuado disolvente o mediante esterificación, por ejemplo con ácido acético. Sin embargo, con frecuencia es conveniente transportar el reactivo en forma sólida y fundirlo a temperaturas relativamente bajas, por ejemplo de 23,8 a 37,7°C o más, depen-
- 25.
- 30.



13

diendo de los componentes, para su uso como líquido.

5. Las composiciones reductoras de espuma de la presente invención se han mencionado hasta ahora como eficaces para reducir aquélla durante la acidulación con ácido sulfúrico de la roca fosfática, porque esté procedimiento es actualmente convencional. Sin embargo, las composiciones de la invención son también altamente eficaces para el desespumado durante la acidulación de la roca fosfática con otros ácidos minerales, tales como ácidos nítricos y clorhídrico.

10. La cantidad de desespumador requerida en un caso concreto es fácilmente determinable mediante experimentación, por ejemplo por observación visual y, como queda dicho variará según diversos factores.

15. Seguidamente se ilustrará la invención mediante los siguientes ejemplos, en los cuales el ácido crudo o de alimentación varía de un ejemplo al siguiente, pero es constante a lo largo de un ejemplo determinado. El mejor agente antiespumante comercialmente obtenible, antes de
20. la presente invención, se usa como control en los ejemplos. Este material se conoce por Arizona SAA302 y es una mezcla de un 35% en peso aproximadamente de ácido oleico, un 35% en peso aproximadamente de ácido linoleico y el resto etoxilato de ácido oleico.

25. Ejemplo I

30. Se formuló una composición preferida de acuerdo con la presente invención, que comprendía una mezcla del 90% en peso aproximadamente de alholes (una mezcla de pesos aproximadamente iguales de 1-alcoholes de cadena recta de 16 a 18 átomos de carbono) y un 10% en peso apro-



- ximadamente de alcoholes etoxilados, cubiertos con óxido butilénico (una mezcla de moles aproximadamente iguales de 1-alcoholes de cadena recta de 10 y 12 átomos de carbono, etoxilados aproximadamente al 60% en peso con óxido etilénico y cubiertos luego con 0,98 mol aproximadamente de óxido butilénico por mol de alcohol etoxilado).
5. Este material se comparó con el mejor agente antiespumante comercialmente obtenible, es decir el Arizona SAA302, mediante adición al reactor de digestión de la roca de
10. una planta comercial productora de ácido fosfórico por el procedimiento en húmedo, durante su funcionamiento normal. Durante los períodos de ensayo, el consumo del agente antiespumante de esta invención defué de 1329,46 Kg. en el tratamiento de 1981,84 toneladas de roca fosfática, ó
15. 0,67 Kg. de agente antiespumante por tonelada de roca. El consumo de Arizona 302 para mantener el mismo grado de desespumado, fué de 2286 Kg. de desespumador por 3042,11 toneladas de roca, o 0,753 Kg. por tonelada.'

Ejemplo II

20. En este ensayo, se usó un reactor de digestión simulada. Se añadieron continuamente al reactor agitado cantidades calculadas de ácido sulfúrico y roca fosfática, cuyo reactor se cargó primeramente con ácido "filtrante" (un ácido fosfórico comercial de un 30% en peso aproximadamente de P_2O_5), durante un periodo de 2 horas. El desespumador se añade siempre que la superficie de la mezcla se cubre con espuma, de manera que ninguna roca adicional alcance la superficie del medio líquido.
- 25.



	<u>Producto</u>	<u>Uso de desespumador, Kg./T.</u>		
	Arizona 302	4,49	4,67	6,2 (3 pruebas)
	Enjay 7-9571(1)		8,74	
	Swift 70(2)		8,88	
5.	90% 1618 10% 1218-60		7,29	
	90% 1618 10% 1012-60 + 0,88 BO(3)		2,22	
	90% 1618 10% 1012-60 + 0,94 BO		2,85	3,6 (2 pruebas)
	90% 1618 10% 1012-60 + 1,0 BO	2,49 3,58	2,63 3,58	2,72 2,76 3,12 3,71(8 pruebas)
	90% 1618 10% 1012-60 + 1,0 BO		3,12	Envejecido 14 días a 85°C
10.	90% 1618 10% 1012-60 + 1,05 BO		3,58	
	95% 1618 5% 1012-60 + 1,0 BO		4,17	

(1) Un derivado del taloil

(2) Un derivado del taloil

15. (3) "1618" se refiere a la mezcla alcohólica descrita en el ejemplo I, "1012-60" y 1218-60" se refieren a una mezcla de alcoholes de 10 y 12 átomos de carbono y a una mezcla de alcoholes de 12, 14, 16 y 18 átomos de carbono, respectivamente, cada una de ellas etoxilada aproximadamente al 60% en peso, y "0,88 BO" se refiere a 0,88 mol de óxido butilénico por mol de alcohol etoxilado).
- 20.

25. Aunque esta invención se ha descrito con relación a particulares versiones de la misma, no queda limitada en tal sentido, puesto que pueden efectuarse cambios y modificaciones en las mismas que entren en el espíritu y ámbito de la invención, tal como se definen en las adjuntas reivindicaciones.



N O T A

La Patente de Invención que se solicita por veinte años, para España, de acuerdo con la vigente Legislación, deberá recaer sobre: "PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE AGEN-

5. TES DE CONTROL DE ESPUMA", con Prioridad de la solicitud de Patente en U. S. A. Serial nº 742.479, con fecha 5 de Julio de 1968, según las características esenciales de las siguientes:

R E I V I N D I C A C I O N E S

10. 1ª.- Procedimiento de fabricación de agentes de control de espuma, que se adicionan a la operación de digestión de un método de producción de ácido fosfórico, en el que se digiere un mineral fosfático con un ácido mineral, en cuyo procedimiento dichos agentes comprenden (a) un alcohol
15. primario de cadena recta de 16 a 30 átomos de carbono aproximadamente por molécula, y (b) un compuesto de fórmula $R(OCH_2CH_2)_nOC_4H_8OH$, en la que R es un grupo alquilo C_8 a C_{14} y n tiene un valor de 4 a 10, siendo la relación entre los componentes (a) y (b) de 7:3 a 9:1 aproximadamente.
20. 2ª Procedimiento de fabricación de agentes de control de espuma, según la reivindicación anterior, en el que dicho ácido mineral es ácido sulfúrico.
25. 3ª.- Procedimiento de fabricación de agentes de control de espuma, según la reivindicación 2ª, en el que el componente (a) contiene de 16 a 22 átomos de carbono aproximadamente por molécula y en el que la R del componente (b) representa un alquilo primario de cadena recta que contiene de 10 a 12 átomos de carbono aproximadamente.
30. 4ª.- Procedimiento de fabricación de agentes de control de espuma, según la reivindicación 3ª, en el que n



13

se selecciona de manera que proporcione un contenido en óxido etilénico del 60% en peso aproximadamente.

5. 5ª.- Procedimiento de fabricación de agentes de control de espuma, según la reivindicación 4ª, en el que dicha composición se añade en una cantidad comprendida entre 2,22 y 4,17 Kgs. aproximadamente por tonelada del citado mineral fosfático.

6ª.- PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE AGENTES DE CONTROL DE ESPUMA.

10. Según queda sustancialmente descrito en la presente memoria, que consta de once hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 13 de Mayo de 1969

CONTINENTAL OIL COMPANY
P. P.

FRANCISCO GARCIA CASERNO
P. P.

Firmado: M.^a Dolores Jorquera