

SECCION TECNICA  
CLASIFICACION I.P.C.  
CLASE C.01  
SUBCLASE A

P.- 41.864

30502

367937



**Memoria descriptiva**

para solicitar PATENTE DE INTRODUCCION por 10 años

a nombre de ISRAEL MINING INDUSTRIES-INSTITUTE FOR RESEARCH AND DEVELOPMENT.

entidad / ~~de nacionalidad~~ israelí

con domicilio en Haifa Bay, Near Ir Ganim, Israel.

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE FOSFATOS DE METALES MONO-ALCALINOS" (clase Internacional Cold)

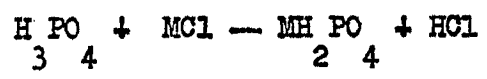


7

Esta invención se refiere a la fabricación de ortofosfatos monometálicos alcalinos por la reacción de ácido fosfórico acuoso con un cloruro de metal alcalino. Estas sales tienen diversas aplicaciones, p. ej., como fertilizantes (especialmente las sales de potasio y de amonio); y como materiales de partida para la fabricación de polifosfatos (especialmente las sales de potasio y de sodio) que se utilizan como ingredientes en las composiciones de detergentes.

En relación con esta invención, el término "metal alcalino" se entiende que incluye el radical amonio.

Debido al hecho de que los cloruros de metales alcalinos y el ácido fosfórico de grado técnico o grado comercial (de concentraciones comprendidas aproximadamente entre 40 y 90% en peso) son reactivos fácilmente asequibles, se han sugerido ya muchos procedimientos para la producción de fosfatos monometálicos alcalinos por la reacción directa de estos reactivos a una temperatura a la cual el ácido clorhídrico liberado se evapora, pero su rendimiento ha sido bajo y aquellos han tropezado con otras dificultades, no habiendo sido posible hasta ahora desarrollar ningún procedimiento de validez industrial sobre la base de esta reacción directa. Si los reactivos se utilizan en la proporción molar 1:1 correspondiente a la relación estequiométrica postulada por el esquema de reacción.



donde M es un metal alcalino, no se ha podido conseguir un rendimiento mayor del 40% aproximadamente del rendimiento teórico ni aún a una temperatura de 180°C, que es práctica-

10.7.69



mente el límite superior de las temperaturas de reacción admisibles, ya que a temperaturas más altas parte del fosfato se convierte en metafosfato o polifosfato. El rendimiento puede aumentarse si se emplea un exceso de ácido fosfórico correspondiente a una relación molar ácido: cloruro de 2:1, 5 ó incluso 3:1, pero aún así no se consigue una reacción completa a una temperatura de hasta 180°C.

Estos inconvenientes y dificultades se eliminan y se obtiene un alto rendimiento de fosfato monometálico 10 alcalino, por el procedimiento de acuerdo con la invención que está basado también en la reacción directa de un cloruro de metal alcalino con ácido fosfórico acuoso.

La invención consiste en un procedimiento para la 15 fabricación de fosfatos monometálicos alcalinos, en el que aproximadamente dos partes en moles de ácido fosfórico acuoso se hacen reaccionar a una temperatura no superior a 180°C con aproximadamente una parte en moles de un cloruro de metal alcalino en presencia de vapores de un disolvente orgánico cuyo punto de ebullición a la presión a la que tiene lugar la reacción es superior al de una mezcla azeotrópica del cloruro de hidrógeno y agua y que no es descompuesto por los reactivos ni por los productos de la reacción, 20 ni reacciona con los mismos, y se separa de la mezcla de reacción una mezcla de vapores del disolvente y ácido clorhídrico. 25

El intervalo preferido de temperatura para la reacción está comprendido entre 120°C y 160°C. la operación puede llevarse a cabo a la presión atmosférica o a presión reducida.

La relación molar ácido fosfórico: cloruro no

30

10.7.69



precisa ser exactamente 2:1. En algunos casos puede resultar ventajoso el empleo de una proporción de ácido fosfórico mayor que la correspondiente a una relación molar de 2:1, y en otros casos puede ser aconsejable una proporción de cloruro mayor que la correspondiente a una relación molar 2:1 especialmente por razones de economía.

El disolvente puede mezclarse en estado líquido con la mezcla de reacción, y evaporarse por la aplicación de calor externo a la mezcla; o bien, en lugar de ello, el disolvente puede calentarse y evaporarse en un recipiente separado de la mezcla de reacción y ponerse sus vapores en contacto con la mezcla.

En los casos en que el disolvente se introduce en forma líquida en la mezcla de reacción, esto puede hacerse en diversas formas. Por ejemplo, en una operación por cargas puede añadirse en el primer momento la cantidad total de disolvente necesaria para llevar el procedimiento hasta su terminación; o de lo contrario, puede añadirse inicialmente una pequeña cantidad de disolvente e introducirse cantidades adicionales en el curso de la reacción en porciones mayores o menores, incluso gota a gota, y estas cantidades adicionales de disolvente puede proceder de las existencias de disolvente fresco o del destilado recirculado.

La producción de los vapores de disolvente por separado de la mezcla de reacción es ventajosa en el funcionamiento continuo del procedimiento de acuerdo con la invención. Por ejemplo, puede producirse la conducción de una corriente de vapores del disolvente en contracorriente con la alimentación de mezcla de reacción. En casos apropiados, los ca-

10.7.69



lores sensible y latente de los vapores de disolvente pueden ser la única fuente de calor para calentar los reactivos hasta la temperatura de reacción a mantener ésta última; en otros casos puede recurrirse adicionalmente a calentamiento procedente del exterior. En cualquier caso, los vapores del disolvente pueden ser saturados o recalentados.

Disolventes adecuados para uso en este procedimiento son, por ejemplo, hidrocarbonatos alifáticos tales como keroseno, trementina mineral, n-octano; ciertos éteres alifáticos tales como éter di-n-butílico (p.eb. 142°C), éter di-sec-butílico (p.eb. 121°C) y éter di-iso-amílico (p.eb. aproximadamente 170°C); e hidrocarburos clorados tales como tetracloroetano (p.eb. 146°C) y tetracloroetileno p.eb.121°C).

En el procedimiento de acuerdo con la invención una elevada proporción del cloruro de metal alcalino puede convertirse en fosfato monometálico alcalino, y ello a una temperatura de reacción considerablemente más baja de la que se ha requerido hasta ahora para este tipo de procedimiento. A esta temperatura inferior no tiene lugar prácticamente formación alguna la metafosfato o polifosfato.

Después de la separación del disolvente líquido remanente, o formado por condensación, de la mezcla de reacción ésta última está constituida aproximadamente por proporciones iguales en moles de fosfatos monometálico alcalino y ácido fosfórico. En el caso de potasio y sodio se produce, por enfriamiento, el conocido compuesto doble  $MH_2PO_4 \cdot H_2PO_4$  (M = potasio o sodio) en forma cristalina, el cual puede descomponerse por diversas formas conocidas, o, de acuerdo con la presente invención, por lixiviación extractiva



con disolventes parcialmente miscibles con el agua; p. ej.,  
alcoholes alifáticos tales como alcohol butílico o amílico.  
Estos disolventes disuelven el componente de ácido fosfó-  
rico y dejan libre el componente de monofosfato. En el ca-  
5 so del fosfatomonamónico, no se ha establecido claramente  
hasta ahora si el residuo es la misma clase de compuesto  
doble o más bien una dispersión mutua de los dos componen-  
tes, pero en cualquier caso puede separarse en sus compo-  
nentes de la misma manera que se pueden separar los compues-  
10 tos dobles antes citados.

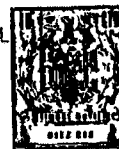
Para ciertos fines, p. ej., para empleo como fer-  
tilizantes, la mezcla o compuesto doble de fosfato monometá-  
lico alcalino y ácido fosfórico no precisa ser separada si-  
no que se puede tratar ulteriormente como tal. Por ejemplo  
15 se puede tratar con amoníaco, con lo cual puede fabricarse  
un fertilizante compuesto nitrógeno-potasio-fósforo. Por  
ejemplo, una proporción útil de amoníaco a añadir sería tal  
que se adicionasen 1,5 partes en moles de amoníaco a 1 par-  
te en moles de la mezcla o compuesto doble. Esta operación  
20 deja probablemente el componente de fosfato monoalcalino  
prácticamente inalterado, y adiciona el amoníaco al compo-  
nente de ácido fosfórico.

La invención se ilustrará por los ejemplos que  
siguen, los cuales no constituyen límite alguno de la misma.

25 Ejemplo 1

Una mezcla de 112 g (1,5 moles) de cloruro potá-  
sico, 450 g. de ácido fosfórico de procedimiento húmedo, de  
calidad técnica, de concentración 65% en  $H_3PO_4$  (3 moles, cal-  
culados como  $H_3PO_4$  del 100%) y 25 ml. de n-octano (p.eb.  
30 124,8°C) se caliente a ebullición en una matraz de destila-

10.7.69



5 ción conectado a un condensador descendente y provisto de un embudo de llave A 112°C comienza a destilar una mezcla de ácido clorhídrico acuoso y n-octano. Se condensa el destilado y el octano se separa del ácido clorhídrico acuoso y se hace retornar al embudo la llave del matraz de destilación, desde el cual se reincorpora gradualmente a la mezcla en ebullición. Cuando la temperatura de la mezcla en ebullición llega a 124°C, la concentración del ácido clorhídrico en el destilado se ha elevado desde el valor original de 13,4% a un valor final de 26,2%. Una vez que 10 la temperatura de la mezcla en ebullición se ha elevado a 126°C, deja de formarse ácido clorhídrico en el destilado.

15 El residuo se compone entonces de una fase superior de n-octano líquido y una fase líquida de fondos constituida por el componente doble  $\text{KH PO}_2$   $\text{.H PO}_3$ , que procede aproximadamente del 95% del cloruro potásico utilizado como material de partida. Alrededor de un 5% de cloruro potásico permanece disuelto en la fase de colas. Esta última se solidifica en forma cristalina al enfriar.

20 La fase de colas se separa de la fase de disolvente y, o todavía líquida o después de su solidificación, se descompone por extracción con alcohol butílico, el cual disuelve el ácido fosfórico liberado mientras que el fosfato monopotásico y el cloruro potásico residuales permanecen como residuo sólido. El cloruro potásico puede separarse por 25 lavado con una pequeña cantidad de agua, que deja prácticamente sin disolver el fosfato monopotásico.

### Ejemplo 2

30 Se lleva a cabo el procedimiento como se ha descrito en el Ejemplo 1, con las siguientes alteraciones:



5 a) Composición de la mezcla de reacción: 149 g (2 moles) de cloruro potásico, 560 g de ácido fosfórico de procedimiento húmedo y de grado técnico (70% de  $H_3PO_4$ ) -- que equivalen a 4 moles de  $H_3PO_4$  --, y 40 ml. de éster di-n-butílico (p.eb. 142°C).

b) Intervalo de ebullición de la mezcla de reacción desde 110°C a 142°C.

c) Rendimiento: Conversión del KCl de 94,5%.

10 Pueden obtenerse resultados similares a los obtenidos de acuerdo con los Ejemplos 1 ó 2 por el uso, como disolvente, de una fracción de trementina mineral de intervalo de ebullición de 126 a 165°C, o de n-decano (p.eb. 174°C).

### Ejemplo 3

15 Se lleva a cabo el procedimiento de una manera continua con ayuda de una columna de vidrio rellena de 70 cm. de altura y 5 cm. de diámetro interior, térmicamente aislada por una camisa de material cerámico. No se aplica calentamiento externo.

20 Una mezcla 2:1 en moles de ácido fosfórico de grado técnico del procedimiento húmedo (de 63% en  $H_3PO_4$ ) -- calculado como  $H_3PO_4$  de 100% -- y cloruro potásico se carga por el extremo superior de la columna a la velocidad de 1,16 kg./hr.. Por el fondo de la columna se suministran  
25 vapores de trementina mineral (intervalo de ebullición 140-160°C) procedentes de un recipiente en el que se calienta el disolvente a ebullición, a la velocidad de 15kg./hr. Una parte de los vapores del disolvente condensa continuamente en la columna y suministra el calor requerido  
30 para calentar la mezcla de reacción. Por el fondo de la

10.7.69



columna se retira una mezcla bifásica del compuesto doble  
 $\text{KH PO}_2$   $\text{H PO}_4$  en estado líquido y de disolvente condensado.  
 Esta mezcla se trata ulteriormente como se ha descrito en  
 el Ejemplo 1. Por el extremo superior se descarga una mez-  
 5 cula de vapores de disolvente y ácido clorhídrico acuoso  
 evaporado. Estos vapores se condensan, separándose el di-  
 solvente del líquido acuoso y volviendo al procedimiento.  
 El ácido clorhídrico acuoso tiene una concentración media  
 de 26 a 27%.

10 El grado de conversión de  $\text{KCl}$  en  $\text{KH PO}_2$  es super-  
 rior al 95%.

Se obtiene prácticamente el mismo resultado por  
 el uso, en lugar de la trementina mineral, de éter di-n-  
 -butílico (p.eb. 142°C) o de éter di-iso-amílico (p.eb.  
 15 172°C).

Ejemplo 4

Se prepara fosfato monosódico, de la manera des-  
 crita en el Ejemplo 1, a partir de una mezcla de reacción  
 que contiene 58,5 g (1 mol) de cloruro sódico, 300 g de  
 20 ácido fosfórico (65% de  $\text{H PO}_3$ ) de grado técnico del proce-  
 dimiento húmedo (2 moles calculados como  $\text{H PO}_3$ ) y 30 ml.  
 de éter iso-amílico (p.eb. 172°C). La temperatura de e-  
 bullición de la mezcla es de 135°C aproximadamente. El  
 grado de conversión del cloruro sódico es aproximadamente  
 25x del 96%

Ejemplo 5

Una mezcla de reacción constituida por 53,5 g  
 (1 mol) de cloruro amónico y 310 g de ácido fosfórico  
 (63% de  $\text{H PO}_3$ ) de grado técnico del procedimiento húmedo  
 30 (2 moles calculados como  $\text{H PO}_3$ ) se introduce en un tubo de  
 3 4

10.7.69



5 vidrio vertical de 60 cm. de altura y 5cm. de diámetro interior, provisto de un fondo de vidrio sinterizado poroso. Una fracción de keroseno de intervalo de ebullición de 140-150°C se lleva a ebullición en un recipiente separado y se introducen 1200 g del vapor en la mezcla de reacción que se halla en el tubo, a través del fondo sinterizado. La temperatura de la mezcla se mantiene a 125-130°C por el efecto combinado del calentamiento externo y del calor suministrado por los vapores de keroseno que se condensan en la mezcla de reacción. Una mezcla de vapores de keroseno y ácido clorhídrico acuoso evaporado se descarga por el extremo superior del tubo, se recoge y se condensa.

10 La reacción se completa en el transcurso de 30 minutos aproximadamente, cuando alrededor del 95% del cloruro amónico se ha convertido en fosfato monoamónico. La mezcla molar de  $(\text{NH})_4\text{H}_2\text{PO}_4$  y  $\text{H}_3\text{PO}_4$  así formada se separa en sus componentes análogamente a como se describe en el Ejemplo 1 para el compuesto doble.

20

REIVINDICACIONES  
=====

25 Los puntos de invención propia no nueva, pero no practicada ni divulgada en España que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Introducción por DIEZ años, son los siguientes:

30 1.- Un procedimiento para la fabricación de fosfatos monometálicos alcalinos (cuyo término incluye el amonio) en el que aproximadamente dos partes en moles de ácido

10.7.69



fosfórico acuoso se hacen reaccionar a una temperatura no superior a 180°C con aproximadamente una parte en moles de un cloruro alcalino en presencia de vapores de un disolvente orgánico cuyo punto de ebullición es superior al de una mezcla azeotrópica de cloruro de hidrógeno y agua y que no es descompuesto por los reactivos ni por los productos de la reacción, ni reacciona con los mismos, y se separa de la mezcla de reacción una mezcla de vapores del disolvente y ácido clorhídrico.

2.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la temperatura de reacción se mantiene dentro del intervalo que va de 120°C a 160°C.

3.- Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 ó 2, en el que el disolvente se añade en estado líquido a la mezcla de reacción y se evapora por aplicación de calor externo a la mezcla.

4.- Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 ó 2, en el que el disolvente se calienta y evapora en un recipiente separado de la mezcla de reacción y los vapores se ponen en contacto con la mezcla de reacción.

5.- Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1, 2 ó 3, que se lleva a cabo en una operación por cargas.

6.- Un procedimiento según la reivindicación 5, en el que la cantidad total de disolvente necesaria para la realización del procedimiento hasta su terminación se añade a la mezcla de reacción en el primer momento.

7.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5, en el cual se añade inicialmente a la mezcla de reacción una pequeña cantidad de disolvente y se introducen

cantidades adicionales del disolvente en la mezcla en el curso del procedimiento.

8.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4, que se lleva a cabo de una manera continua.

5 9.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que se utiliza como disolvente un hidrocarburo alifático, un éter alifático o un hidrocarburo clorado.

10 10.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9, en el que el disolvente que se utiliza es keroseno, trementina mineral, n-octano, éter di-n-butílico, éter di-sec-butílico, éter di-iso-amílico, tetracloroetano o tetracloroetileno.

15 11.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que al final de la reacción se recoge una mezcla o compuesto doble de proporciones prácticamente equimoleculares de fosfato monometálico alcalino y ácido fosfórico, y se libera de las porciones residuales de disolvente líquido.

20 12.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 11, en el que la mezcla o compuesto doble de fosfato monometálico alcalino y ácido fosfórico se separa en sus componentes.

25 13.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 12, en el que la separación de la mezcla o compuesto doble se efectúa por lixiviación extractiva con un disolvente parcialmente miscible con agua, p. ej., un alcohol alifático tal como el alcohol butílico o el amílico.

30 14.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 11, en el que la mezcla o compuesto doble se trans



forma ulteriormente por tratamiento con amoníaco.

5 15.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 14, en el que se añade una proporción de aproximadamente 1,5 partes en moles de amoníaco a una parte en moles de la mezcla o compuesto doble.

16.- Un procedimiento para la preparación de fosfatos de metales mono-alcalinos.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

10 Esta Memoria consta de trece hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, 17 de 1969

P.A.

10.7.69/AAB.-