

23



374885

SECRETARIA DE ECONOMIA
CLASIFICACION C
CLASE C-01
SUBCLASE B

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: BOHNA ENGINEERING AND RESEARCH, INC.

RESIDENCIA: 22 Battery Street, SAN FRANCISCO,

california, USA.

ENUNCIADO: "UN METODO DE OBTENCION DE UN COMPUESTO
DE ACIDO FOSFORICO CONCENTRADO A PARTIR
DE FOSFORITA".

Prioridad: Patente estadounidense n.º 786.877 del 26-12-68



374885

RESUMEN DE LA MEMORIA

1

5

10

15

20

25

30

La fosforita se digiere con bisulfato amónico fundido y entre 5 y 16 % en peso de agua para formar un producto de reacción sólido. El agua se agrega a la mezcla de fosforita y bisulfato amónico antes, durante o después de la reacción de digestión entre la fosforita y el bisulfato amónico fundido. El ácido fosfórico concentrado se extrae del producto de reacción sólido molido con un disolvente orgánico no acuoso, polar y oxigenado, conteniendo entre 1 y 10 átomos de carbono. Después se separa del disolvente un compuesto de ácido fosfórico, o en otras palabras un fosfato, en forma de ácido fosfórico concentrado por evaporación del disolvente o en forma de una sal fosfato mediante la adición de una base al extracto y precipitación del fosfato.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

La fosforita es una fuente común de compuestos fosfóricos que son útiles en fertilizantes, detergentes y numerosos procedimientos químicos. Sin embargo, la fosforita es fundamentalmente fluorapatito, $CaF_2 \cdot 3Ca_3(PO_4)_2$, con pequeñas cantidades de materia orgánica, hierro, aluminio y otras impurezas. Dado que el fosfato contenido en la fosforita es insoluble en agua y en los disolventes orgánicos corrientes, se han ideado muchos procedimientos para convertir el fosfato en una forma soluble.

En el llamado "proceso por vía húmeda" ampliamente utilizado, la fosforita se descompone con ácido sulfúrico para formar sulfato cálcico y ácido fosfórico. No obstante, aparecen dificultades cuando el ácido fosfórico se separa del sulfato cálcico debido a la dificultad y a lo costoso de la

374885 23 D



1 separación del sulfato cálcico por filtración. Además, el
proceso por vía húmeda da un ácido fosfórico relativamente
débil, del orden del 33 % de P_2O_5 y contiene una gran can-
tidad de agua. Con objeto de concentrar el ácido fosfórico
5 débil de forma que su transporte resulte económico, el agua
en exceso contenida en el ácido fosfórico debe ser evapora-
da mediante la aplicación de grandes cantidades de calor.
Además, en el ácido fosfórico producido por vía húmeda se
encuentran presentes muchas impurezas y es difícil separar
10 estas impurezas del ácido.

Se han realizado muchos intentos para superar las
deficiencias del tratamiento por vía húmeda de la fosfori-
ta con ácido sulfúrico. Uno de los sistemas propuestos con-
siste en utilizar bisulfato amónico para tratar la fosfo-
15 rita en ausencia de agua, a presiones elevadas y a tempera-
turas superiores a unos $350^{\circ}F$ ($177^{\circ}C$). No obstante, este sig-
tema produce fosfatos y polifosfatos amónicos que son difi-
ciles de separar de los otros productos de la reacción. Ade-
más, el sistema no es tan eficaz como sería de desear. Tam-
20 bién se ha propuesto preparar materiales fertilizantes a
partir de fosforita por tratamiento del mineral con solucio-
nes acuosas de bisulfato amónico. No obstante, el producto
resultante en el que el fosfato se encuentra presente predom-
inantemente en forma de fosfato amónico, solamente es ade-
25 cuado para fertilizante debido a las impurezas que permane-
cen después del tratamiento del mineral con la solución acu-
sa de bisulfato amónico. Además, el exceso de agua utiliza-
da para formar la solución de bisulfato amónico da lugar a
productos que son costosos de transportar a menos que se se-
pare el agua mediante una evaporación también costosa. Ade-
30

374885

23



1 más ninguno de los sistemas conocidos que utilizan bisulfa-
to amónico como agente acidulante dan lugar a un producto
final que sea esencialmente ácido fosfórico puro. En lugar
de ello, estos procedimientos producen mezclas variadas en
5 las que los compuestos fosfóricos predominantes presentes
son sales amónicas de los ácidos fosfórico o polifosfórico.
Técnicamente es difícil separar las sales amónicas de los
ácidos fosfóricos de las sales amónicas del ácido sulfúrico.

COMPENDIO DE LA INVENCION

10 De acuerdo con el presente invento, se obtiene un
compuesto de ácido fosfórico concentrado de gran pureza a
partir de la fosforita por digestión del mineral con bisulfa-
to amónico fundido y una pequeña cantidad de agua para pro-
porcionar un producto de reacción sólido. Se emplean entre
15 4 y 9 partes en peso de bisulfato amónico en la reacción
de digestión por cada parte en peso de pentóxido de fósforo
en la fosforita. Se utiliza una cantidad de agua suficiente
para proporcionar entre 5 y 16 % en peso de agua, calculado
sobre el peso total de fosforita, bisulfato amónico y agua.
20 La digestión de fosforita con bisulfato amónico y agua en
las proporciones establecidas proporciona un elevado rendi-
miento de ácido fosfórico soluble en el disolvente que des-
pués es extraído del producto de reacción mediante un disol-
vente orgánico oxigenado, polar, no acuoso, conteniendo en-
25 tre 1 y 10 átomos de carbono. El ácido fosfórico puede ser
separado del extracto en disolvente por cualquier medio con-
vencional como evaporación del disolvente o por precipita-
ción del ácido fosfórico en forma de un fosfato.

30 El ácido fosfórico producido de acuerdo con este in-
vento, después de la separación del disolvente, tiene un



23

374885

1 elevado contenido en P_2O_5 y puede ser concentrado fácil y
económicamente a ácido superfosfórico con un 72 % aproxima-
damente en P_2O_5 mediante la aplicación de calor. El resulta-
do es que el fosfato concentrado resulta de transporte eco-
5 nómico. Además, el proceso de digestión y extracción es efi-
ciente y capaz de proporcionar rendimientos globales del
85 % del P_2O_5 de la fosforita de partida.

La facilidad de separación del fosfato de la mezcla
de reacción es una característica importante del invento. Se
10 produce una mezcla de reacción constituida fundamentalmente
por sulfato amónico, ácido fosfórico y sulfato cálcico en
la etapa de digestión y el ácido fosfórico se separa fácil-
mente de esta mezcla de reacción por extracción del mismo
con disolvente. En los procedimientos anteriores que produ-
15 cen una mezcla de reacción que contiene fosfato o polifos-
fato amónico en lugar de ácido fosfórico, es muy difícil y
costoso separar el fosfato del sulfato amónico y cálcico en
las mezclas de reacción.

Como resultado de este proceso, se obtienen fosfatos
20 de gran pureza. Los compuestos de calcio, hierro, aluminio
y otros presentes en la fosforita que formarían compuestos
indeseables insolubles en agua con los fosfatos cuando el
ácido fosfórico es neutralizado posteriormente, se separan
del ácido fosfórico en la fase de extracción debido a que
25 no se disuelven en el disolvente salvo en cantidades traza.
Igualmente, se arrastra al producto final una cantidad mínima
de sulfato y de amoníaco con lo que se obtiene un elevado
contenido en P_2O_5 y un bajo nivel de impurezas.

Además de la mejor capacidad de filtración de la sus-
30 pensión en disolvente de sulfato cálcico en comparación con



1 la capacidad de filtración de una suspensión acuosa, permite que el sulfato cálcico sea fácilmente separado del disolvente por filtración.

5 También es importante que el procedimiento de este invento puede ser realizado a temperaturas relativamente bajas y con aplicación reducida de calor.

10 En los procedimientos convencionales para la producción de ácido fosfórico utilizando ácido sulfúrico como agente de acidulación se requieren grandes corrientes de H_3PO_4 reciclado con objeto de controlar la concentración de ion sulfato soluble en la fase de digestión. Si no se hace así, la formación de $CaSO_4$ en la superficie de las partículas individuales de mineral es la causa de que la reacción se interrumpa, reduciendo con ello los rendimientos a niveles antieconómicos. En el procedimiento del presente invento no es necesaria esta reciclación, produciendo de esta forma un ahorro adicional en la producción de fosfatos.

BREVE DESCRIPCION DE LAS FIGURAS

20 La Figura 1 es un gráfico que ilustra el aumento en el porcentaje de P_2O_5 soluble en disolvente obtenido a medida que aumenta el porcentaje de agua en la masa de digestión de este invento. Los datos de este gráfico se encuentran en el Ejemplo 4.

25 La Figura 2 es un gráfico que ilustra la reducción en la relación en peso de sulfato a amoníaco en el extracto en disolvente a medida que aumenta la cantidad de agua en la masa de digestión, hasta que se encuentra presente una proporción indeseablemente elevada de amoníaco. Los datos de este gráfico se encuentran en el Ejemplo 4.

30



374885

1

DESCRIPCION DE LAS REALIZACIONES PREFERIDAS

5

10

La fosforita se digiere con bisulfato amónico mezclando bisulfato amónico fundido con fosforita molida en una vasija adecuada. El termino "fundido" cuando se utiliza al hacer referencia al bisulfato amónico conteniendo pequeñas cantidades de agua se refiere a las mezclas que son sistemas birásicos hasta que se calientan a temperaturas considerablemente superiores a la temperatura ambiente. A estas temperaturas las mezclas se convierten en líquidos transparentes, homogéneos y monorásicos, con un aspecto similar al del bisulfato amónico anhidro fundido. Se cree que estas mezclas a esas temperaturas son verdaderas masas fundidas en lugar de soluciones saturadas.

15

Puede emplearse cualquier tipo molido comercial de fosforita en la reacción de digestión debido a que la reacción entre la fosforita y el bisulfato amónico fundido se produce rápidamente. En general es suficiente un tiempo de digestión de 2 o 3 minutos para dar un rendimiento adecuado, pero con 10 a 15 minutos se asegura una digestión completa.

20

Se mezcla una cantidad de agua pequeña pero crítica con el mineral y el bisulfato amónico antes, durante o después de la digestión del mineral y bisulfato amónico. El agua proporciona un gran rendimiento de ácido ortofosfórico soluble en el disolvente e impide la formación de cantidades importantes de los polifosfatos insolubles en disolvente. De preferencia, el agua se mezcla con el bisulfato amónico antes de digerir la fosforita con este último con objeto de permitir que la digestión se realice a temperaturas más bajas.

25

30

En la reacción con fosforita se emplea bisulfato amó-



374885

23

1 nico fundido en lugar de soluciones acuosas de bisulfato amónico. La temperatura a la cual se realiza la reacción entre
el bisulfato amónico y la fosforita no es crítica. No obstante,
5 te, solamente es importante que la temperatura sea suficiente
para proporcionar bisulfato amónico fundido. Como el punto
de fusión del bisulfato amónico varía con su contenido en
agua, la temperatura a la cual transcurre la reacción entre
el bisulfato amónico y la fosforita depende de si el agua
se agrega antes o después de la reacción. Si se añade agua al
10 bisulfato amónico antes de la reacción con la fosforita en
las cantidades aquí establecidas, la reacción entre el sulfato
amónico y el mineral puede realizarse a cualquier temperatura
comprendida aproximadamente entre 20°C y 150°C debido
al efecto del agua en la reducción del punto de fusión del
15 bisulfato amónico. Aunque las mezclas de bisulfato amónico y
agua aquí establecidas no están fundidas a 20°C, la lenta
reacción entre el bisulfato y la fosforita en la mezcla sólida
es exotérmica y la temperatura aumenta rápidamente cuando
se mezclan los compuestos a la temperatura ambiente hasta
20 que el bisulfato amónico se funde y la reacción con la fosforita
prosigue rápidamente. A temperaturas inferiores a unos 20°C,
la reacción transcurre muy lentamente y a temperaturas superiores
a unos 150°C, la reacción de digestión del bisulfato amónico,
25 agua y fosforita da lugar a un rendimiento menor del fosfato
soluble en disolvente deseable debido a la formación de polifosfatos
y fosfatos de amonio.

Por otra parte, cuando la reacción entre la fosforita y el
bisulfato amónico se realiza sin agregar primero las cantidades
establecidas de agua, la digestión debe efectuarse a temperaturas
30 mayores con objeto de proporcionar el bisul



374885

1 fato amónico fundido requerido para la reacción. Puede
emplearse cualquier temperatura comprendida entre 147°^o y
300°^o cuando no se agrega agua en primer lugar a la mez-
5 cla de reacción. Por encima de unos 300°^o, se reduce el
rendimiento final de ácido ortofosfórico y se obtienen
cantidades excesivas de los polifosfatos relativamente in-
solubles en el disolvente.

10 Con objeto de obtener un elevado rendimiento de fos-
fato soluble en disolvente orgánico, relativamente puro,
para una mayor eficacia del procedimiento la cantidad de
bisulfato amónico que reacciona con la fosforita debe es-
tar comprendida entre 4 y 9 partes en peso de bisulfato
amónico por cada parte en peso de pentóxido de fósforo en
15 la fosforita. Si se emplean menos de 4 partes en peso de
bisulfato amónico, se obtiene un bajo rendimiento de fos-
fato soluble en disolvente. Si se emplean más de 9 partes
en peso de bisulfato amónico en la reacción con fosforita,
no se obtiene un aumento significativo del rendimiento del
fosfato deseado.

20 Además, a medida que se aumenta la cantidad de bi-
sulfato amónico sobre las 9 partes en peso, calculado sobre
el pentóxido de fósforo en el mineral, también aumenta la
cantidad de sulfato que es extraída por el disolvente,
requiriendo por lo tanto la posterior eliminación del sul-
25 fato. Por consiguiente, puesto que es conveniente obtener
un producto de la mayor pureza posible y evitar el desper-
dicio de sulfato, es preferible mantener la cantidad de bi-
sulfato amónico por debajo de 9 partes en peso de bisulfa-
to por cada parte en peso de pentóxido de fósforo. Además,
30 un exceso de bisulfato por encima de 9 partes en peso aumen

23 DIC.



374885

1 ta la solubilidad del sulfato cálcico que se forma en la
reacción del bisulfato amónico con la fosforita. Esto no
es conveniente ya que el sulfato cálcico y los compuestos
de fosfato se separan mediante extracción con disolvente y
5 posterior filtración. Si no se separa el calcio que haya
podido extraerse junto con el fosfato, se formará fosfato
cálcico insoluble indeseable cuando el fosfato se neutra-
liza posteriormente.

Es esencial incorporar una pequeña cantidad de agua
10 a la mezcla de bisulfato amónico y fosforita con objeto de
obtener un gran rendimiento de compuesto fosfórico soluble
en disolvente cuando se extrae el producto de reacción con
el disolvente orgánico polar. Aunque el agua no es esencial
para proporcionar un fosfato soluble en agua en la reacción
15 entre la fosforita y el bisulfato amónico, el agua en las
proporciones establecidas es esencial para formar un ácido
fosfórico soluble en el disolvente orgánico utilizado en la
práctica de este invento. Se emplea entre 5 y 16 % en peso
de agua calculado sobre el peso total de fosforita, bisul-
20 fato amónico y agua en la mezcla de reacción. Si se utiliza
menos del 5 % en peso de agua, el rendimiento de ácido fos-
fórico soluble en agua y en disolvente extraído de la mez-
cla de reacción por el disolvente se reduce considerablemen-
te. Asimismo, se provoca la formación de polifosfatos inso-
25 lubles en disolvente. Con más del 16 % en peso de agua no
se obtiene ningún aumento en el rendimiento de fosfato so-
luble en disolvente sino que simplemente se diluye el ácido.
Además, por encima de alrededor del 16 % de agua, la rela-
ción en peso SO_4/NH_4 en el extracto se hace muy baja indi-
30 cando la producción y extracción de una cantidad indeseable

374885 23



1 de fosfato amónico en lugar de una porción del ácido orto-
fosfórico más deseable.

5 En la Figura 1 puede observarse que el rendimiento
de P_2O_5 soluble en disolvente, medido por extracción en un
Soxhlet, aumenta constantemente hasta que se ha agregado al-
rededor de 12 a 14 % en peso de agua a la mezcla de digestión
después de lo cual el rendimiento es prácticamente constan-
te hasta los límites estudiados. Que el rendimiento máximo
se produzca alrededor del 85 % en lugar del 100 % parece
10 ser debido a la formación de impurezas de compuestos fosfó-
ricos, principalmente de hierro y aluminio, que son insolu-
bles en los disolventes no acuosos utilizados en la prácti-
ca de este invento. Se requiere alrededor del 5 % de agua
en la masa de digestión total para obtener un rendimiento
15 de P_2O_5 soluble en disolvente superior al 60 % aproxima-
damente. Unos rendimientos inferiores al 60 % aproximadamen-
te no son prácticos desde el punto de vista comercial. Pue-
de observarse en la Figura 1 que la adición de pequeñas can-
tidades de agua por encima del 5 % produce un rápido aumen-
to del rendimiento por encima del 60 %, mientras que una pe-
20 queña reducción en la cantidad de agua por debajo del 5 %
produce una rápida disminución del rendimiento de P_2O_5 .

25 En la Figura 2 puede observarse que la relación en
peso SO_4/NH_4 en el extracto metanólico obtenido en la extrac-
ción en Soxhlet antes mencionada disminuye al aumentar la
concentración de agua en la etapa de digestión. En otras pa-
labras, la cantidad de NH_4 en el extracto aumenta a medida
que aumenta el porcentaje de agua. Esto significa que se for-
man cantidades crecientes de fosfatos de amonio que son di-
30 fíciles y costosas de separar del ácido fosfórico deseado.

374885

23



1 Se desea un ácido fosfórico de gran pureza debido a que per-
mite una mayor flexibilidad en la consecución de un produc-
to comercial final independientemente de si el producto ha
de ser ácido fosfórico o una sal de ácido fosfórico. Cuan-
5 do se encuentra presente en la mezcla de digestión más del
16 % aproximadamente de agua, la relación SO_4/NH_4 disminuye
por debajo de 4 aproximadamente, como muestra la Figura 2.
Puede observarse que esta disminución es rápida por debajo
del 16 % de agua, ya que este porcentaje se encuentra en la
10 parte pendiente de la curva de la Figura 2. Por lo tanto,
las zonas sombreadas de la Figura 1 y de la Figura 2 ilus-
tran claramente las zonas en las cuales el porcentaje en
agua en la mezcla de digestión es demasiado bajo (Figura 1)
o demasiado alto (Figura 2.) y con ello establece el porcenta-
15aje óptimo de agua entre 5 y 16 %.

Otra razón para mantener la cantidad de agua por de-
bajo del 16 % aproximadamente, calculado sobre el peso de la
mezcla de digestión, es la conveniencia de obtener ácido fos-
fórico concentrado o un fosfato concentrado que pueda ser
20 transportado con un mínimo de gastos. Si se encuentra pre-
sente demasiada agua, es necesario comunicar calor para eva-
porar el agua en exceso y elevar la concentración hasta el
tipo comercial del 54 % o del 72 % en el ácido superfosfóri-
co. Debido a la importante cantidad de calor requerida para
25 evaporar el agua, el coste del procedimiento se aumenta in-
necesariamente. Variando la cantidad de agua entre 5 y 16 %,
puede producirse directamente ácido al 54 % de P_2O_5 sin se-
paración del disolvente o ácido superfosfórico al 72 % median-
te una concentración adicional relativamente reducida o me-
30 diante deshidratación. Cuando se incluye el agua en la mezcla

374885²³



1 inicial de reacción de bisulfato amónico y fosforita, el pro
ducto de reacción resultante después de la digestión se en-
cuentra en forma de una masa dura. La adición de agua al
producto de reacción duro molido después de haber digerido
5 la fosforita con el bisulfato amónico fundido en ausencia
de agua produce inicialmente el desprendimiento de gas. Des-
pués la mezcla de reacción se solidifica de nuevo. Indepen-
dientemente de si el agua se agrega antes, durante o después
de la reacción entre el bisulfato amónico fundido y la fos-
10 forita, los mejores rendimientos de ácido fosfórico soluble
en disolvente en el extracto se obtienen si el producto de
reacción se madura, o en otras palabras se almacena, duran-
te 6 horas como mínimo pero preferiblemente hasta 48 horas
después de la adición del agua.

15 . A continuación, la mezcla de reacción o de digestión
se muele en partículas pequeñas y se extrae con un disolven-
te orgánico oxigenado, polar, no acuoso, conteniendo entre
1 y 10 átomos de carbono. Puede emplearse cualquier forma de
extracción conocida, por ejemplo extracciones sucesivas en
20 paralelo o cualquier sistema de extracción en contracorrien-
te convencional. Son especialmente útiles como disolventes
los alcoholes y las cetonas. Como ejemplos de disolventes
adecuados citaremos el alcohol isopropílico, acetona, n-bu-
tanol, sec-butanol, alcohol amílico, metil-etil-cetona, n-de-
25 canol y ciclopentanona. Se han obtenido resultados de extrac-
ción especialmente buenos empleando metanol como disolvente.
Cuando se realizan extracciones discontinuas en una sola eta-
pa, deben utilizarse relaciones de disolvente a digestato su-
periores a 3 ml por gramo para obtener una extracción máxima
30 pero cuando se emplea una extracción continua en contraco-

37488523 DC.



1 rriente deben utilizarse relaciones de 1 ml por gramo o
0,75 ml por gramo con concentraciones resultantes superio-
res de H_3PO_4 para el extracto.

5 Después de haber extraído el producto de digestión,
el disolvente de extracción contiene ácido ortofosfórico
disuelto junto con pequeñas cantidades de sulfato y amo-
niaco. Los sólidos residuales en el producto de reacción
después de la extracción están constituidos fundamentalmen-
te por sulfato cálcico y sulfato amónico con pequeñas can-
10 tidades de otras impurezas originalmente presentes en la
fosforita. Puede utilizarse cualquier aparato de filtración
convencional para separar el disolvente que contiene el áci-
do fosfórico de los sólidos. Si se desea producir un compues-
to de fosfato de pureza muy alta, la cantidad de sulfato en
15 el extracto puede ser reducida por evaporación parcial del
disolvente o por enfriamiento de este último. Mediante cual-
quiera de estos procedimientos precipita sulfato amónico,
bisulfato amónico o ambos en el disolvente, que después
pueden ser separados mediante otra filtración. Sin embargo,
20 como la cantidad de sulfato en el disolvente orgánico puede
ser muy pequeña, esta nueva etapa de purificación no es ne-
cesariamente esencial para la mayoría de los fines.

25 Con objeto de obtener ácido fosfórico del extracto en
disolvente, se prefiere la evaporación del disolvente y la
recuperación para su uso posterior. Por destilación o eva-
poración del disolvente, queda un ácido fosfórico con una
concentración de hasta el 72 % de P_2O_5 después de haber
separado el disolvente por evaporación. La concentración
del ácido fosfórico depende de la cantidad de agua original-
30 mente agregada a la mezcla de reacción. El ácido fosfórico

374885

23



1 puede ser concentrado todavía más fácilmente calentando el
ácido para separar el agua. El ácido superfosfórico, que
contiene alrededor de 72 % de P_2O_5 y es una mezcla de ácido
ortofosfórico con ácidos polifosfóricos, se obtiene fácil-
5 mente. Este compuesto contiene muy poca agua y su transpor-
te resulta bastante económico.

Alternativamente, los compuestos de ácido fosfórico
pueden ser precipitados en forma de sales del disolvente or-
gánico de extracción. La amoniacación del disolvente después
10 de la reducción del sulfato da lugar a la formación de un
precipitado muy puro de fosfato amónico que contiene una
gran concentración de P_2O_5 y que puede ser separado fácil-
mente por filtración. Este compuesto soluble en agua es un
fertilizante extraordinariamente valioso. Pueden obtenerse
15 piensos para animales agregando un compuesto de calcio al
disolvente orgánico, en forma de una base, para precipitar
fosfato cálcico. También la neutralización con hidróxido
sódico del disolvente de extracción produce la precipitación
de fosfato sódico, que es útil en detergentes. Las neutrali-
20 zación con compuestos de potasio, como hidróxido potásico,
forma un precipitado de fosfato potásico que es un material
fertilizante útil. Por consiguiente, puede verse que el com-
puesto de ácido fosfórico se separa fácilmente del disolven-
te orgánico de extracción ya sea por evaporación o por pre-
25 cipitación en forma de una sal.

Pueden emplearse otros métodos, como la electrodiáli-
sis o cambio de ion. También se puede utilizar la extracción
acuosa para separar el ácido fosfórico de los disolventes
orgánicos de extracción no miscibles con el agua. Sin embar-
30 go, en general este procedimiento no es factible económica-

374885 23



1 mente si el producto resultante ha de ser transportado de-
bido a que se obtiene un producto diluido y hay que recurrir
a la concentración, por ejemplo por evaporación, para obte-
ner un producto con un 54 % en P_2O_5 o mayor.

5 Por el procedimiento de este invento se obtienen com-
puestos de ácido fosfórico de gran pureza debido a que la
operación de digestión con las proporciones específicas de
fosforita, de sulfato amónico y agua proporciona un produc-
to de reacción del que solamente es extraído por el disolven
10 te de extracción orgánica el ácido fosfórico con pequeñas
cantidades de impurezas. El análisis revela que mediante es-
te procedimiento se obtienen fácil y directamente unas rela-
ciones en peso de sulfato a P_2O_5 inferiores a 0,15. La can-
tidad total de otras impurezas antes de proseguir la purifi-
15 cación, que permanecen en el ácido fosfórico después de ha-
ber evaporado el disolvente de extracción, es normalmente
inferior al 1 % en peso. Por lo tanto, se requiere muy poca
purificación posterior de los compuestos de fosfato de gran
pureza obtenidos por este procedimiento.

20 Los siguientes ejemplos ilustran el método de puesta
en práctica del invento:

EJEMPLO 1

Se hacen reaccionar 2200 g de fosforita de Florida
(34,4 % de P_2O_5) con 3960 g de bisulfato amónico y 740 par-
25 tes de agua, en un mezclador agitado, a $100^{\circ}C$ durante 15 mi-
nutos. La mezcla resultante se transfiere a unas bandejas,
se enfría a la temperatura ambiente y se almacena durante
48 horas.

La mezcla de digestión enfriada se tritura después de
30 forma que aproximadamente el 95 % de la mezcla atraviese un



374885

1 tamiz de 40 mallas.

5 A continuación los sólidos tamizados se introducen en un extractor donde estos sólidos se ponen en contacto con metanol, en contracorriente. Se emplea 1 ml de metanol por gramo de sólidos. Después de un tiempo de permanencia en el extractor de 90 minutos, los 6900 ml de extracto enriquecido se filtran y el residuo sólido extraído se filtra para separar la solución metanólica retenida. El extracto enriquecido clarificado que contiene 615,4 g de P_2O_5 , 69,0 g de SO_3 , 10 23,0 g de NH_3 y 555 g de H_2O , se enfría después a $-60^{\circ}F$ ($-51^{\circ}C$) y se filtra, separando una porción del $(NH_4)_2SO_4$ por cristalización y produciendo un extracto final enriquecido conteniendo 615,0 g de P_2O_5 , 38,2 g de SO_3 , 9,9 g de NH_3 y 555 g de H_2O .

15 El extracto enriquecido final se evapora después a vacío en un calderín de acero inoxidable, con lo que se separa el agua y el metanol dando 854,2 g de un producto cuyo análisis dió los siguientes resultados: 72 % de P_2O_5 , 4,5 % de SO_3 y 1,1 % de NH_3 . Las demás impurezas de este producto 20 son SiO_2 , 500 ppm, Fe_2O_3 , 1200 ppm; MgO , 200 ppm; Al_2O_3 , 20 ppm; Cr_2O_3 , 150 ppm; CaO , 5,0 ppm y S, 10 ppm.

EJEMPLO 2

25 Se hacen reaccionar 100 g de fosforita de Florida (34,0 % de P_2O_5) con 220 g de NH_4HSO_4 y 35,5 g de agua, a reflujo, a $120^{\circ}C$ durante 20 minutos y con agitación constante. La masa fundida se coloca en una bandeja revestida de teflón, se mantiene durante 48 horas y se tritura con ayuda de maza y mortero. El digestato molido se mezcla después con 1 ml de metanol y se agita a reflujo durante 20 minutos. El residuo sólido se separa del extracto metanólico por filtración 30



374885

1 a vacío. Se recuperan 290 g de sólido seco con un 3,1 % de P_2O_5 .

5 El extracto metanólico está constituido por 800 g conteniendo 3,12 % de P_2O_5 , 1,57 % de SO_4 y 0,029 % de NH_4 . A continuación se hacen pasar por el extracto 4,04 g de amoníaco gaseoso y después se enfría y se filtra. El residuo recuperado pesa 15,77 g y está constituido por 15,57 g de $(NH_4)_2SO_4$ y 0,2 g de $NH_4H_2PO_4$. El filtrado (795 g) contiene 3,13 % de P_2O_5 , 0,16 % de SO_4 y 0,029 % de NH_4 .

10 Después de la filtración, se introducen en el filtrado 6,23 g de amoníaco gaseoso y se recupera por filtración un precipitado que pesa 42,43 g. (en seco), constituido por 4,1 % de $(NH_4)_2SO_4$ y 95,9 % de $NH_4H_2PO_4$.

EJEMPLO 3

15 Se hacen reaccionar 25 g de fosforita de Florida (34,0 % de P_2O_5) con 50 g de bisulfato amónico a $200^{\circ}C$, en condiciones de constante agitación, durante 5 minutos. La masa roncida resultante se enfría después y se almacena durante 48 horas, conteniendo 8,5 g de P_2O_5 .

20 La masa dura se tritura después en un mortero de forma que el 100 % atraviese un tamiz de 40 mallas y este material triturado se mezcla con 8,4 g de agua en un mezclador Waring y después de mantener en reposo durante 48 horas se extrae con 50 ml de alcohol metílico en un extractor Soxhlet durante 4 horas.

25 El residuo extraído se seca después y se analiza. El residuo contiene 1,7 g de P_2O_5 y el extracto metanólico contiene 6,8 g de P_2O_5 , 6,0 g de SO_3 y 1,2 g de NH_3 . Por evaporación del metanol, se obtiene un líquido siruposo negro
30 constituido por ácido fosfórico conteniendo 72 % de P_2O_5 .

374885

23 DI



1 Se repite el procedimiento anterior empleando condicio-
nes y proporciones idénticas a excepción de que no se agre-
ga agua a la mezcla de reacción. El análisis del residuo re-
vela que contiene 3,4 g de P_2O_5 y el extracto metanólico
5 contiene 5,1 g de P_2O_5 . Esto revela que se obtiene un rendi-
miento mucho más bajo cuando no se agrega agua a la mezcla
de reacción de fosforita y bisulfato amónico.

EJEMPLO 4

10 Se mezclan 100 g de fosforita de Florida conteniendo
34,0 % de P_2O_5 con 200 g de bisulfato amónico de calidad
reactivo y las cantidades de agua destilada especificada en
las tablas dadas más adelante, en un matraz de reacción de
resina, de 500 ml de capacidad, mantenido a $120^{\circ}C$ mediante
una mufla eléctrica de calefacción. Inmediatamente después
15 de introducir los ingredientes en el matraz, se sujeta fir-
memente la tapa del mismo. Sobre esta tapa se monta un con-
densador de reflujo enfriado con agua corriente y se hace
pasar el eje de un agitador a través de una empaquetadura de
teflon que se encuentra en la tapa. Una tercera apertura de
20 la tapa está provista de un termómetro de vidrio.

La masa de reacción se mantiene a $120^{\circ}C$ durante 20 mi-
nutos, con agitación constante. Transcurrido este tiempo se
retira la tapa y todo el contenido se vierte sobre la super-
ficie de una bandeja revestida de teflon, de tal forma que
25 queda una capa muy delgada ($1/4''$, 6,2 mm, o menos) de la ma-
sa digerida. La bandeja y su contenido se dejan enfriar a la
temperatura ambiente y después se guarda en una bolsa de po-
lietileno durante 48 horas.

30 A continuación, la masa sólida digerida se retira de
la bandeja, se tritura mediante maza y mortero y se determi-

374885

23



1 na el contenido total en P_2O_5 . La masa digerida triturada
 se extrae después con metanol mediante extracciones Soxhlet
 y se determina la cantidad de P_2O_5 soluble en metanol por
 análisis del residuo. El porcentaje de P_2O_5 soluble en disol-
 5 vente se encuentra dado en la Tabla I y representado en la
 Figura 1 frente al porcentaje de agua en la masa de diges-
 tión.

TABLA I

	<u>% H_2O</u>	<u>% de P_2O_5 solu- ble en disolvente</u>
10	3,95	50,0 %
	4,0	52,5 %
	6,0	69,2 %
	8,0	80,0 %
15	10,0	82,5 %
	12,0	84,0 %
	24,2	85,1 %
	30,0	85,0 %

20 Para obtener los datos indicados en la Figura 2, se
 realizan ensayos en la misma forma que para la Figura 1 y en
 el extracto en disolvente se determina el NH_4 y el SO_4 para
 establecer la relación SO_4/NH_4 . Las relaciones para diversos
 porcentajes de agua en la masa de digestión se encuentran en
 la siguiente Tabla II y están representados en la Figura 2.

25

30

374885

23



1

REIVINDICACIONES

1. Un método de obtención de un compuesto de ácido fosfórico concentrado a partir de fosforita, que consiste en:

5

digerir una mezcla de fosforita molida, bisulfato amónico fundido en una cantidad comprendida aproximadamente entre 4 y 9 partes en peso sobre el peso de pentóxido de fósforo en dicho mineral y agua en una cantidad comprendida aproximadamente entre 5 y 16 % en peso sobre el peso total de dicha mezcla de fosforita, bisulfato amónico y agua;

10

extraer ácido fosfórico del producto resultante de dicha digestión poniendo en contacto dicho producto con un disolvente oxigenado polar, no acuoso, conteniendo entre 1 y 10 átomos de carbono, para disolver dicho ácido fosfórico en el citado disolvente y

15

obtener después un compuesto de ácido fosfórico por separación de dicho compuesto del disolvente.

20

2. Un método según la Reivindicación 1, en el que el agua es incorporada a la mezcla de digestión antes de que se haya producido cualquier reacción sustancial entre la fosforita y el bisulfato amónico y la digestión de dicha mezcla se realiza a una temperatura comprendida aproximadamente entre 20°C y 150°C.

25

3. Un método según la Reivindicación 1, en el que la fosforita y el bisulfato amónico se digieren a una temperatura comprendida aproximadamente entre 147°C y 300°C y el agua se agrega a la mezcla de digestión después de la reacción entre la fosforita y el bisulfato amónico.

30

4. Un método según la Reivindicación 1, en el que el metanol es el disolvente oxigenado, polar, no acuoso, uti



374885²³

1 lizado para extraer el ácido fosfórico del producto triturado resultante de la digestión de fosforita, bisulfato amónico y agua.

5. 5. Un método según la Reivindicación 1, en el que la separación del compuesto de ácido fosfórico del disolvente oxigenado, polar, no acuoso, en el que se disuelve el ácido fosfórico, se realiza calentando para evaporar el disolvente y dejar ácido fosfórico concentrado como compuesto separado de ácido fosfórico.

10 6. Un método según la Reivindicación 1, en el que la separación del compuesto de ácido fosfórico del disolvente oxigenado, polar, no acuoso, en el que se disuelve el ácido fosfórico, se realiza sometiendo el disolvente que contiene ácido fosfórico disuelto a contacto con amoniaco con lo que precipita fosfato amónico como compuesto de ácido fosfórico.

15 7. Un método según la Reivindicación 1, en el que la separación del compuesto de ácido fosfórico del disolvente oxigenado, polar, no acuoso, en el que se disuelve el ácido fosfórico, se realiza sometiendo el disolvente que contiene ácido fosfórico disuelto a contacto con ion sodio con lo que precipita fosfato sódico como compuesto de ácido fosfórico.

20 8. Un método según la Reivindicación 1, en el que la separación del compuesto de ácido fosfórico del disolvente oxigenado, polar, no acuoso, en el que se disuelve el ácido fosfórico, se realiza sometiendo el disolvente que contiene ácido fosfórico disuelto a contacto con ion calcio, con lo que precipita fosfato cálcico como compuesto de ácido fosfórico.

30 9. Un método según la Reivindicación 1, en el que la

374885

DIC.



1 separación del compuesto de ácido fosfórico del disolvente
oxigenado, polar, no acuoso, en el que se disuelve el ácido
fosfórico, se realiza sometiendo el disolvente que contiene
ácido fosfórico disuelto a contacto con ion potasio, con lo
5 que precipita fosfato potásico como compuesto de ácido fos-
fórico.

10 10. Se reivindica por último como objeto sobre el -
que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita:
"UN METODO DE OBTENCION DE UN COMPUESTO DE ACIDO FOSFORICO
CONCENTRADO A PARTIR DE FOSFORITA".

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la -
presente Memoria descriptiva, que consta de veinticuatro pá-
ginas mecanografiadas y dibujos que se acompañan.

Madrid, 23 de diciembre 1969

15

BERNARDO UNGRIA

P.P.

20

25

30

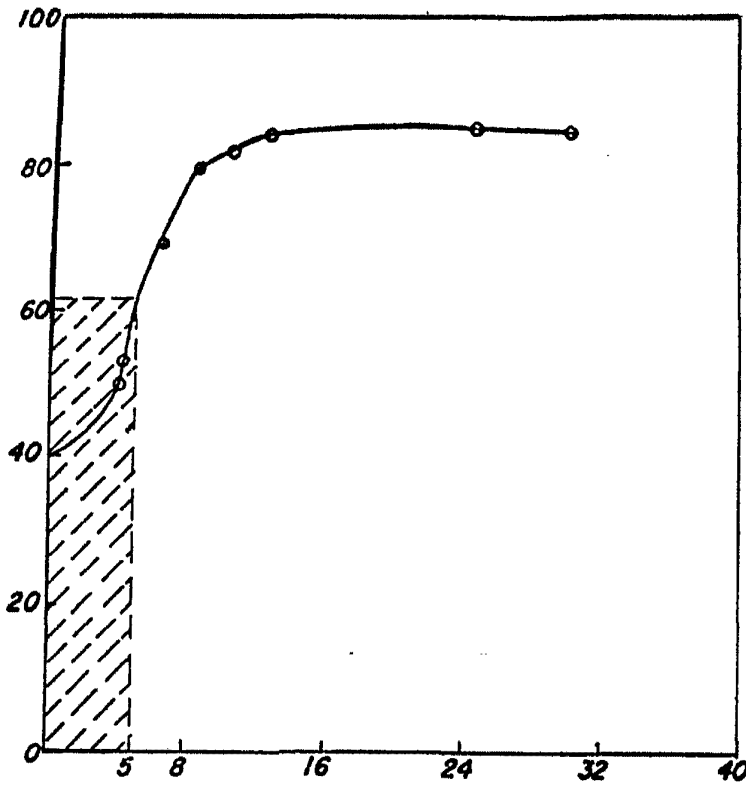


Fig. 1.

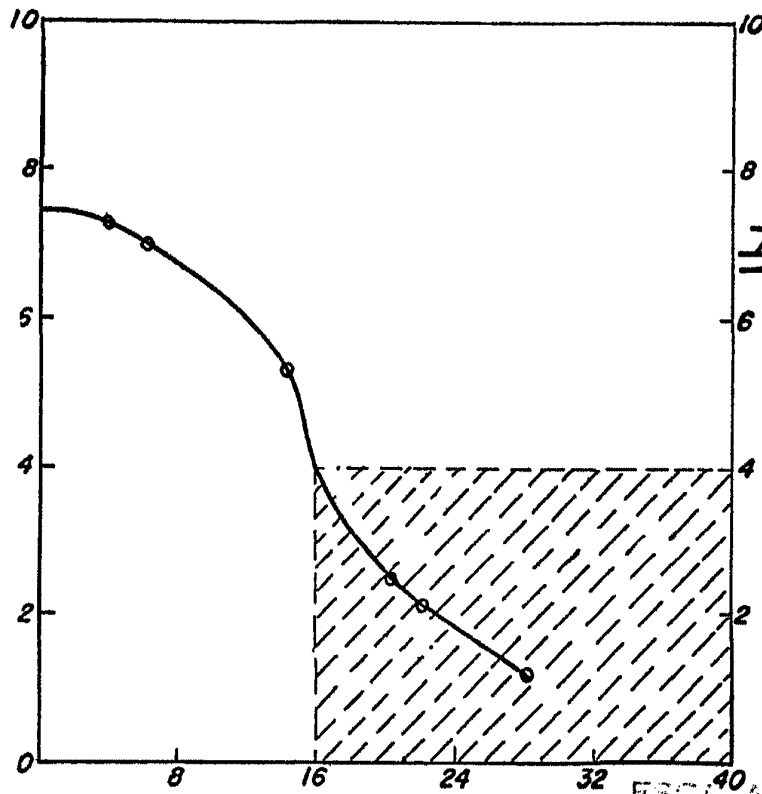


Fig. 2.

ESCALA VARIABLE
MADRID, DE 19 DE 19
BERNARDO UNGRIG
P. P.