

414069

P. 54.239.-
MP 179/183/S/JR



-1 SET

MEMORIA DESCRIPTIVA

Inv. No. BOLD, COIB

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de ALBRIGHT & WILSON LIMITED

entidad británica

establecida en P.O. Box 3, Oldbury, Warley, Worcs.,
Inglaterra

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA PURIFICAR ACIDO FOSFORICO
OBTENIDO POR EL PROCESO HUMEDO"

31.8.75

- 1 -

414069



El presente invento se refiere a la purificación de ácido fosfórico obtenido por el procedimiento en húmedo mediante reacción de ácido sulfúrico con fosfato mineral. Tal ácido será denominado en lo sucesivo "ácido fosfórico de procedimiento húmedo". En particular el presente invento se refiere a la purificación de tal ácido por técnicas de extracción con disolventes.

Los intentos para la purificación por extracción con disolvente del ácido fosfórico de procedimiento húmedo se remontan a lo menos 40 años. Inicialmente los disolventes sugeridos (por Ejemplo en la Patente de Estados Unidos 1.968.544) eran miscibles con el agua, por ejemplo alcoholes y acetona, que requerían destilación con el fin de liberar el ácido purificado; alternativamente se sugirieron alcoholes de cadenas cortas inmiscibles con el agua que requerían más etapas para efectuar una extracción satisfactoria.

En los años más recientes se han hecho intentos para llevar a la práctica procedimientos de extracción con disolvente para ácido fosfórico de procedimiento húmedo. Sin embargo, éstos han sido restringidos principalmente a los procedimientos (tales como los descritos en la Patente Británica 805.517 que emplea butanol y en la Patente Británica 953.378 que emplea fosfatos de alcohol), en los cuales o bien se añaden especialmente

25
15.6.73.

414069



iones cloruro al ácido o bien los iones cloruro se encuentran presentes como resultado de emplear ácido clorhídrico en lugar de ácido sulfúrico en la producción del ácido fosfórico. La presencia del ión cloruro favorece un efecto de salificación que ayuda a favorecer la transferencia de las especies de ácido fosfórico a la fase orgánica.

Un grupo de intentos recientes se refiere al empleo en calidad de disolventes de ciertos éteres que extraen el ácido fosfórico presente en las soluciones acuosas a concentraciones superiores a un cierto valor límite, representado por el 35% de H_3PO_4 , pero no extraen ningún ácido a concentraciones inferiores a las del valor límite. El primero de estos intentos está contenido en la patente británica 1.112.033, que, además de los ésteres antes citados, menciona también un número de otras posibilidades incluyendo las cetonas. El método descrito requería una temperatura sustancial diferencial entre la extracción y la liberación del ácido, siendo la primera efectuada a una temperatura relativamente baja y siendo calentado el extracto, con o sin la adición de un poco de agua, para efectuar la liberación del ácido. La Patente británica 1.240.285, que es una patente de adición a la patente británica nº 1.112.033, describe el mismo procedimiento pero empleando una mezcla de disolventes, sien

15.6.73.



414069

do tal mezcla un éter y una cetona, de entre las cuales se menciona específicamente la ciclohexanona. El tercer intento en el grupo referido a disolventes que tienen un valor límite representado por el 35% del H_3PO_4 es la patente de Estados Unidos 3.556.739 que describe el empleo de una amplia gama de ésteres alifáticos, cetonas alifáticas, y cicloalifáticas y éteres de glicoles. Aunque la descripción específica se dirige solamente al mismo tipo de procedimiento que el de la patente británica número 1.112.033 en el cual el extracto se calienta con el fin de liberar el ácido, también se hace referencia a la posibilidad de efectuar la liberación del ácido por una ruta isoterma que implica el contacto en una etapa del extracto disolvente con agua. Sin embargo, no se da información alguna en lo que respecta a cuales de los muchos disolventes citados en relación con el procedimiento de elevación de la temperatura puede ser empleado o qué temperaturas son las más apropiadas para ello.

También ha sido descrito en la patente británica 1.063.248 un procedimiento para eliminar ácido nítrico de una mezcla acuosa de ácido fosfórico y ácido nítrico obtenida por descomposición de fosfato mineral con ácido nítrico. En este procedimiento se emplea una cetona para extraer el ácido nítrico, dejando el ácido fosfórico en su forma impura en la fase acuosa. Tal ácido

25
15.6.73.

414069



do podría solamente ser usado para la producción de fertilizantes.

5 Se ha encontrado ahora que si una cetona seleccionada de un grupo relativamente pequeño se emplea en calidad de disolvente, es posible efectuar una purificación eficaz del ácido de procedimiento húmedo a concentraciones comercialmente asequibles, operando tanto la extracción como la liberación a una temperatura que es la temperatura ambiente o una relativamente próxima. Esto evita la necesidad de ya sea refrigerar el ácido para la etapa de extracción o ya sea elevar la temperatura del extracto para la etapa de liberación, y también asegura que el sistema ácido/disolvente se encuentra a una viscosidad adecuada para efectuar el procedimiento.

10

15 De acuerdo con un aspecto del presente invento se proporciona un procedimiento para la purificación de ácido fosfórico de procedimiento húmedo que comprende poner en contacto dicho ácido fosfórico de procedimiento húmedo con una dialcohol-cetona acíclica de cinco o seis átomos de carbono y poner en contacto subsiguientemente con agua o una solución acuosa de una base la cetona en la cual ha sido extraída al menos parte de las especies de H_3PO_4 para liberar ácido fosfórico acuoso de pureza elevada con respecto a la del ácido de procedimiento húmedo de la alimentación. Cuando se emplea en es

20

25

15.6.73.

414069



ta Memoria descriptiva el término "alcohilo" significa un radical hidrocarbilo saturado no sustituido.

La cetona preferida es una no mencionada en la patente de Estados Unidos 3.556.739, es decir la metilisobutilcetona. Esto es contrario a lo esperado, puesto que se sabe que esta cetona es útil para extraer del ácido fosfórico con fines analíticos las impurezas muy metálicas que permanecen en la fase acuosa en este procedimiento de extracción con disolventes. Se ha encontrado ahora, sin embargo, que la metilisobutilcetona tiene la ventaja de ser capaz de extraer sustancialmente todas las cantidades valiosas de H_3PO_4 de un ácido fosfórico comercial de procedimiento húmedo de aproximadamente 70-85% de acidez tal como se define a continuación. Las cetonas de peso molecular más alto requieren una concentración más elevada de ácido fosfórico en la alimentación antes de que extraigan esta cantidad de H_3PO_4 y por lo tanto sería necesario crear una etapa adicional de concentración dificultosa del ácido antes de emplear tal cetona. Además la metilisobutilcetona tiene la ventaja de tener un punto de inflamación más elevado en comparación con las cetonas de peso molecular inferior, aunque forma un azeótropo que tiene un punto de ebullición suficientemente bajo para permitir la fácil recuperación del disolvente por destilación. Además la metilisobutil-

5
10
15
20
25
15.6.73.

414069



5 cetona tiene una baja solubilidad (del orden del 1-2%) en H_3PO_4 acuoso, permitiendo por tanto que el producto final de la etapa de liberación tenga solamente un contenido bajo de cetona que puede ser eliminado con relativa facilidad en comparación con otras cetonas, como resultado de la composición y punto de ebullición del azeótropo formado. Además permite la producción de un refinado acuoso que tiene un contenido de H_3PO_4 en el margen de 55-65%, el cual después de la eliminación de la pequeña cantidad de metilisobutilcetona presente es adecuado para empleo como tal en la producción de fertilizantes, al contrario del refinado producido empleando cetonas de peso molecular inferior.

15 El hecho de que el ácido fosfórico de calidad comercial normal pueda tener sustancialmente la totalidad de su contenido de H_3PO_4 extraído en metilisobutilcetona a temperaturas a las que es normalmente conveniente y deseable trabajar (es decir en el margen 25-50°C, en las cuales el sistema tiene una viscosidad adecuada) requeriría normalmente que se añadiera un poco de agua con el fin de producir un refinado manejable. Esto puede conseguirse ya sea por adición de agua con o a la alimentación o más preferible por alimentación de ácido fosfórico acuoso, que ha sido empleado en una operación de borboteo para reducir el contenido de

25
15.6.73.

414069



impureza del extracto, en la operación inicial en donde el ácido de procedimiento húmedo se pone en contacto con la cetona.

5 También se prefiere, al contrario de las enseñanzas de la patente de los Estados Unidos 3.556.739, que bien una o ambas de la extracción del H_3PO_4 a partir de ácido fosfórico del procedimiento húmedo en la cetona que contiene cinco o seis átomos de carbono, y la liberación del ácido purificado, si se efectúa en agua, se lleve a cabo en más de una etapa. La razón para esto es que se ha encontrado que se produce una mayor concentración de H_3PO_4 en el refinado para un contenido de impurezas dado para una extracción de una etapa que para una extracción de dos etapas. Por lo tanto se pierde menos H_3PO_4 en el refinado si la extracción se efectúa en dos etapas. La extracción de dos etapas se consigue convenientemente introduciendo el ácido de alimentación en una unidad mezcladora de una unidad extractora sedimentadora-mezcladora en contracorriente de dos etapas y la cetona en la otra. Si se emplea una etapa de borboteo el líquido de borboteo recirculado se alimenta en la misma unidad que el ácido alimentado. El empleo de una liberación en multietapa permite que sea obtenido un ácido fosfórico acuoso de un contenido de H_3PO_4 superior.

25 Cuando está disponible un ácido de una
15.6.73.



414069

concentración inferior que el ácido de calidad comercial, por ejemplo un ácido de una acidez en el margen de 50-65% puede preferirse, en lugar de concentrar el ácido emplear una pentanona tal como una dietil-cetona o una metil-n-propil-cetona en calidad de disolvente, empleando tanto una extracción de dos etapas en la cetona de H_3PO_4 como una liberación de dos etapas en agua, normalmente después de que se haya efectuado una operación de borboteo. La concentración de ácido fosfórico que se emplea para obtener los resultados más beneficiosos de acuerdo con el procedimiento del invento variará dependiendo de la cetona empleada. Si se emplean pentanonas se debe usar deseablemente un ácido de una acidez como se define a continuación de al menos 40% normalmente por debajo del 65%, preferiblemente un ácido de una acidez de 50-55%, como por ejemplo se obtiene por el procedimiento descrito en la patente británica 1.209.911.

En tales procedimientos es normal que en lugar de obtener $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ como producto de la reacción de H_2SO_4 sobre fosfato mineral se forme $CaSO_4 \cdot 1/2 H_2O$, ya sea en una etapa a partir del ataque o en dos etapas, por ejemplo como resultado de recristalizar la suspensión obtenida de un procedimiento convencional. Si se emplean hexanonas, tales como la metilisobutilcetona, el ácido es deseablemente de una concentración de al menos 15.6.73.

414069



65%, frecuentemente en el margen de 70 a 85%, preferible
mente aproximadamente 74-79%, expresado como H_3PO_4 . La
acidez del ácido se define en esta Memoria como el por-
centaje en peso total de las especies de H_3PO_4 y H_2SO_4
5 que se encuentran presentes, siendo posible esta simple
adición como resultado de que tanto el H_3PO_4 como el
 H_2SO_4 tienen un peso molecular de 98. Por lo tanto un
ácido que tenga una acidez total de H_3PO_4 de 74% y un
contenido de H_2SO_4 de 5% tendría una acidez de 79%.

10 El empleo de tales disolventes permitirá
la producción de ácidos purificados después de una etapa
de liberación en el agua, desde aproximadamente 33% de
 H_3PO_4 si se emplean pentanonas en calidad de agentes de
extracción, y aproximadamente 45% de H_3PO_4 si se emplean
15 hexanonas. Las concentraciones del ácido obtenible pue-
den ser aumentadas si se emplean liberaciones de etapas
múltiples. Por ejemplo si se emplean tales técnicas pue-
de obtenerse un ácido de una concentración de 55-58% de
 H_3PO_4 a partir de un extracto en metilisobutilcetona.

20 El ácido fosfórico para la purificación
de acuerdo con el invento se obtiene por filtración u
otra separación del sulfato de calcio a partir de la sus-
pensión obtenida por el ataque de ácido sulfúrico a fos-
fato mineral. En tal estado contiene una amplia gama de
25 impurezas, algunas de las cuales como los fluoruros y

15.6.73.

414069



los sulfatos y el material orgánico disuelto pueden si se desea ser eliminadas del ácido antes de la extracción con disolvente del presente invento, otras impurezas tales como el hierro, cromo, magnesio y otros cationes metálicos, sin embargo, no son eliminables por tal tratamiento previo.

Convencionalmente el ácido procedente de la etapa de ataque se enfría en tanto como sea posible con el fin de inducir la precipitación posterior de las impurezas presentes. El ácido se enfriará normalmente hasta aproximadamente 25-30°C.

La temperatura a la cual se efectúa óptimamente la extracción con disolvente puede variar de acuerdo con la concentración del ácido. Sin embargo, se ha encontrado que una temperatura inferior a 50°C por ejemplo de 25 a 50°C es normalmente conveniente para todas las concentraciones de ácido y es particularmente útil una que se encuentra en el margen de 35-40°C para la metilisobutilcetona empleando un ácido de una acidez del margen de 65-85%.

El ácido que ha de ser empleado en el procedimiento del presente invento o bien será obtenido directamente a la concentración requerida, o bien será concentrado hasta este valor, por ejemplo por evaporación al vacío antes de la purificación. El ácido de una acidez del margen de 65-85%.

414069



5 dez del margen de 74-79% es el ácido más comúnmente ase-
quible comercialmente en la actualidad. Por lo tanto, por
ejemplo, cuando se emplea metilisobutilcetona es usual em-
plear un ácido de aproximadamente 79% de acidez, por ejem-
plo 75% de H_3PO_4 y 4% de H_2SO_4 ó 78% de H_3PO_4 y 1% de
 H_2SO_4 .

10 El ácido del procedimiento húmedo se pone
en contacto con una cetona que tiene cinco o seis átomos
de carbono, tal como metil-n-propil-cetona, dietil-cetona
y metilisobutilcetona. La cetona de extracción se pone
en contacto con el ácido fosfórico acuoso de procedimien-
to húmedo en una proporción en peso de más de 0,3:1 pre-
feriblemente en el margen de 0,5 a 2,0:1, más preferible-
mente en el caso en el que la cetona sea metilisobutilce-
15 tona en el margen de 1,0 a 1,5:1, óptimamente 1,2 a
1,4:1, para extracciones de una etapa.

20 Puede emplearse una proporción mayor de
2,0:1 pero podría dar como resultado una necesidad de re-
cipientes más grandes. Si se emplea una extracción de
dos etapas puede usarse una proporción ligeramente más
elevada, por ejemplo 1,3 a 1,6:1 de alimentación de ce-
tona. Se ha encontrado que puede obtenerse un ácido fos-
fórico acuoso de la pureza más elevada en una instala-
ción de tamaño mínimo por unidad de producción de H_3PO_4
25 si la fase de cetona contiene de 28 a 40% en peso de
15.6.73.



414069

H_3PO_4 .

El contacto del ácido con la cetona se efectúa en un equipo convencional tal como mezcladores-sedimentadores y columnas rellenas en contracorriente. Normalmente se emplea un extractor con dos o tres etapas de contracorriente reales o teóricas, preferiblemente dos etapas por las razones anteriormente explicadas, aunque es posible la operación de una etapa.

Pueden ser empleados aparatos alternativos para efectuar el contacto tales como extractores de columnas de disco rotatorio o de pulsación, de pizarra perforada del número deseado de etapas teóricas.

Si se requiere un ácido fosfórico de pureza elevada el extracto que contiene el H_3PO_4 se hace luego burbujear repetidamente poniéndolo en contacto con una pequeña cantidad de un líquido de burbujeo que preferiblemente es una solución acuosa de ácido fosfórico de alto grado de pureza con el fin de extraer las impurezas catiónicas en la fase acuosa de ácido fosfórico. Alternativamente puede emplearse agua que reextrae parte del H_3PO_4 en el primer contacto, la cual puede ser luego puesta en contacto con extracto impuro adicional en contacto con el cual actúa como líquido de borboteo de ácido fosfórico. El ácido fosfórico empleado para borboteo debe tener un contenido de impurezas suficientemente bajo.

15.6.73.

414069



jo para permitir extraer las impurezas del extracto ce-
tónico. También debe tener un contenido de H_3PO_4 menor
de 45% para las pentanonas y menor de 56% para las hexa-
nonas con el fin de evitar la transferencia de H_3PO_4 des-
5 de el líquido de borboteo al extracto. Puede ser o bien
ácido obtenido por el procedimiento térmico o por un pro-
cedimiento húmedo que cumpla completamente con las condi-
ciones anteriores. Convenientemente es el ácido purifica-
do recirculado desde la operación de liberación del pro-
10 cedimiento. La cantidad de ácido fosfórico empleada o
producida por la extracción parcial del H_3PO_4 en agua y
empleada en calidad de líquido para borbotear el extrac-
to orgánico será normalmente al menos en cantidad de 10%
de la cantidad de H_3PO_4 presente en la fase orgánica.
15 Preferiblemente se encuentra en el margen de 30-50%. Es
decir la proporción en peso de líquido de tratamiento a
extracto es normalmente de 0,25 a 0,5:1 del ácido que
tiene un contenido de H_3PO_4 de aproximadamente 56% si se
emplea una hexanona tal como metilisobutilcetona o apro-
20 ximadamente 45% de pentanonas.

Después de borbotear el ácido fosfórico
se libera de la fase orgánica poniéndola en contacto con
agua o con una solución acuosa de una base. Esto puede
conseguirse, si se desea, en una etapa. Sin embargo, más
25 frecuentemente se emplea una liberación de múltiple eta-

15.6.73.

414069



pa, empleando normalmente dos etapas reales o teóricas. La cantidad de agua empleada debe ser tal que sustancialmente la totalidad del ácido fosfórico pase a la fase acuosa desde la fase orgánica. Deseablemente no más del 3%, preferiblemente no más del 1% de las cantidades variables del H_3PO_4 serán retenidas en la fase orgánica. El contenido de H_3PO_4 del ácido fosfórico acuoso en una operación de liberación de una etapa estará en el margen del 44 al 48%. El H_3PO_4 si la cetona empleada es metil o butil-cetona depende de la temperatura empleada, por ejemplo si se emplea agua introducida a una temperatura de 20°C y puede obtenerse un ácido de 45% de contenido de H_3PO_4 , empleando una extracción en contracorriente de dos etapas. Pueden obtenerse concentraciones superiores por ejemplo en el margen de 55-59%, por ejemplo del 56% empleando agua a 20°C. Para pentanonas tales como la dietil-cetona y la metilpropilcetona, una liberación de dos etapas proporcionará un ácido de aproximadamente 43-48% de H_3PO_4 . Si se desea agua a otras temperaturas pueden emplearse por ejemplo condensados obtenidos a partir de un extractor de calor tales como los empleados para los concentradores de vacío. Típicamente serán empleadas temperaturas en el margen de 20 a 40°C para la etapa de liberación. Para una liberación de dos etapas el extracto se alimenta a una unidad mezcladora de una unidad

5
10
15
20
25

15.6.73.

414069



mezcladora-sedimentadora en contracorriente de dos etapas y el agua a la otra sección mezcladora. Aunque el ácido de estas concentraciones puede usarse directamente para cierto número de aplicaciones, normalmente es deseable concentrarlo si ha de ser transportado. Cuando se emplea la metilisobutilcetona en calidad de disolvente la cantidad de agua empleada para la liberación de una etapa satisfactoria se encuentra normalmente en el margen de 0,2 a 0,4:1, basada en el peso del extracto, mientras que para una liberación de dos etapas puede emplearse una cantidad de agua en el margen de 0,10 a 0,3. Para las pentanonas una proporción de 0,4 a 0,6:1, forman una liberación de 1 etapa y 0,05 a 0,3 forman una liberación de dos etapas. Debe entenderse sin embargo, que si se desea ácido más diluido debe emplearse más agua. Como se ha mencionado anteriormente en lugar de emplear sencillamente agua para la liberación, también es posible emplear una solución acuosa de una base. Las bases adecuadas incluyen sosa cáustica, y potasa cáustica, hidróxido amónico, aminas solubles en agua y fosfatos básicos tales como los de la fórmula M_2HPO_4 , en donde M es un catión adecuado para hacer al material soluble en agua. La cantidad de la base presente es convencionalmente la requerida para neutralizar todo el ácido fosfórico en el extracto a la forma dibásica (por ejemplo MH_2PO_4) aunque pueden em-

25
15.6.73.



414069

5 plearse mayores cantidades si se emplea suficiente agua para extraer las cantidades valiosas de H_3PO_4 restantes del extracto cetónico. Normalmente es suficiente una liberación de una etapa si se emplea una solución acuosa de una base para la liberación.

10 El producto final obtenido puede contener una pequeña cantidad del disolvente cetónico empleado. Este puede ser liberado por ejemplo por destilación, si se desea. El procedimiento del invento, por lo tanto produce normalmente dos corrientes de ácido fosfórico, una obtenida por el disolvente que contiene aproximadamente 50-70% del H_3PO_4 presente en el material de partida y que tiene un contenido metálico total menor de 100 ppm con respecto al H_3PO_4 , y una menos pura que contiene fosfato no extraído en la fase orgánica que es adecuada para 15 el empleo en la producción de fertilizantes. Alternativamente puede producirse una corriente menos pura que contiene por ejemplo 95% del contenido de H_3PO_4 inicial, empleando una concentración alta del ácido de alimentación 20 y poco o nada de borboteo.

25 Si se desea, el ácido fosfórico purificado puede ser purificado adicionalmente por ejemplo, para hacerlo adecuado para empleo en materiales alimenticios, efectuando la recristalización del ácido concentrando el ácido por ejemplo mediante evaporadores de vacío, tales 15.6.73.

414069



como los evaporadores de circulación forzada hasta un contenido de H_3PO_4 de al menos 85% frecuentemente en el margen de 85-88%, alternativamente el P_2O_5 obtenido por combustión del fósforo elemental puede ser disuelto en el

5 ácido purificado extraído con disolventes o el ácido fosfórico térmico concentrado puede ser mezclado con el ácido purificado para producir un ácido de la concentración deseada. Sin embargo el ácido de la concentración deseada que se obtiene es subsiguientemente enfriado para pro-

10 ducir cristales de $H_3PO_4 \cdot 1/2 H_2O$. La producción de cristales de ácido fosfónico ha sido descrita en el pasado, por ejemplo en la Memoria descriptiva de la patente japonesa 44-14692 publicada en 1.969 en donde se hace la sugerencia para mejorar el ácido fosfórico de procedi-

15 miento húmedo que previamente había sido desulfatado y desfluorado, por cristalización. Esta sugerencia de hecho no es practicable, como método de producir cristales de ácido fosfórico puro puesto que da como resultado inclusiones en los cristales de, por ejemplo, fosfatos de hierro.

20 Además los cristales son difíciles de separar de las aguas madres puesto que éstas son muy viscosas. Aunque se sabe que enfriando el ácido acuoso de concentración inferior al 92% de H_3PO_4 cristaliza en forma de $H_3PO_4 \cdot 1/2 H_2O$ (véase Thorpe's Dictionary of Chemistry, cuarta Edición, Volumen IX página 503) este conocimiento se refiere

25
15.6.73.



414069

al ácido de procedimiento térmico y de aquí que solamente sea de interés académico, ya que el ácido de procedimiento térmico no requiere purificación.

5 Se cree que la técnica del presente inven
to para purificar adicionalmente ácido fosfórico que ya
ha sido sometido a extracción con disolventes es de apli
cación general y puede ser empleada cualquiera que sea
el disolvente empleado para la extracción con disolven-
tes. Así, además de las pentanonas y hexanonas previame
10 te citadas para el procedimiento pueden ser también em-
pleados para el ácido fosfórico de procedimiento húmedo
extraído con disolvente, obtenido empleando por ejemplo
fosfato de tributilo, butanol, alcohol isoamílico o
éter isopropílico en calidad de disolvente.

15 Se obtienen resultados especialmente sa-
tisfactorios si el material de partida es un ácido que
contiene menos de 100 ppm de impurezas metálicas tales
como las que se obtienen empleando metilisobutilcetona,
en calidad de disolvente como se ha descrito anteriormen
20 te. Por lo tanto el invento consiste además en la inte-
gración de este procedimiento de extracción con disolven
tes con el presente procedimiento de cristalización. Si
se hace esto, las aguas madres procedentes de la crista-
lización después de dilución hasta una concentración
apropiada pueden usarse ventajosamente en calidad de lí
25
15.6.73.



414069

quido de borboteo para el extracto de disolvente. Puesto que el ácido empleado para producir el ácido fosfórico de procedimiento húmedo inicial a partir de fosfato mineral es ácido sulfúrico, el ácido extraído con disolvente
5 contiene una proporción sustancial de ácido sulfúrico, por ejemplo del orden de 0,5 -1,0% de H_2SO_4 sobre una base de 85% de H_3PO_4 . Se ha encontrado que la presencia de estas impurezas no interfiere con la cristalización. Sin embargo, si una cantidad indebidamente grande de líquido
10 de tratamiento, resultante de un contenido elevado, se adhiere a los cristales cuando se separan, por ejemplo por centrifugación, de las aguas madres, puede ser fácilmente eliminada por lavado.

El procedimiento del invento se ilustra por los siguientes Ejemplos:

En cada uno de los Ejemplos el ácido de alimentación empleado tenía la siguiente composición:

	Densidad relativa	1,66
	H_3PO_4	77,4 %
20	H_2SO_4	1,6 %
	Fe	0,23 %
	Mg	0,25%

En los Ejemplos 1-3 el disolvente de extracción era metilisobutilcetona.

15.6.73.

414069



Ejemplo 1

La descripción se hace con referencia al diagrama de procesos de la Figura 1. Dicha figura ilustra un procedimiento en el cual tanto la extracción inicial del H_3PO_4 en metilisobutilcetona como la liberación final en agua son ambas conseguidas empleando un mezclador-sedimentador de una etapa (1 y 2 respectivamente en la figura). El extracto disolvente se separa del refinado acuoso y es borboteado al ser hecho pasar a través de una serie de mezcladores-sedimentadores, 3, para extraer las impurezas catiónicas del extracto disolvente. El líquido de borboteo empleado es el ácido purificado obtenido del mezclador-sedimentador 2, de liberación.

El ácido de alimentación se introduce en el primer mezclador-sedimentador a una temperatura de aproximadamente 25°C. La temperatura se eleva como resultado de la liberación de calor de la extracción de H_3PO_4 en la cetona.

Los detalles precisos de las condiciones que pertenecen a cada una de las etapas del procedimiento se muestran en diagrama de procesos.

El producto tenía un análisis de:

15.6.73.



414069

	H_3PO_4	45%
	H_2SO_4	0,65%
	Fe	25 ppm
	Al	< 5 ppm
5	Mg	< 5 ppm
	Ca	< 5 ppm
	Na	< 1 ppm
	V	< 2 ppm
	Cr	< 2 ppm
10	Cu	< 2 ppm
	Mi	< 1 ppm
	Pt	< 1 ppm
	Cd	< 1 ppm

El ejemplo 2 se ilustra por la Figura 2.

15 En este Ejemplo el mezclador-sedimentador de una etapa empleado para la liberación de H_3PO_4 de la fase de cetona en el agua se reemplazó por una oposición de dos etapas. La temperatura del ácido de alimentación era de nuevo 25°C. Las condiciones exactas que pertenecen a las diferentes etapas y las composiciones de las corrientes se muestran en la Figura 2.

25 El Ejemplo 3 se ilustra en la Figura 3. En este ejemplo se emplean mezcladores-sedimentadores de dos etapas tanto para la extracción del H_3PO_4 en la cetona como para la liberación del H_3PO_4 en agua. Las ci-
15.6.73.

414069



fras y las condiciones pertenecientes a diferentes puntos y las composiciones de las diversas corrientes se muestran en la Figura.

Ejemplo 4

5 El ácido fosfórico producido a partir de la operación de extracción con disolvente descrito en el Ejemplo 3 de 33 l/h se separa por vapor de agua en contracorriente en una columna de relleno proporcionando 31,5 l/h de ácido de una densidad relativa igual a 1,43, que contiene 42,0% de P_2O_5 y menos de 50 ppm de cetona, y recuperando 0,9 l/h de cada una de cetona y agua mutuamente saturadas.

10 Este disolvente esencialmente exento de ácido fosfórico se concentra en un evaporador de circulación forzada a 80°C bajo presión reducida para producir 18 l/h que contiene

62,0% de P_2O_5

1,0% de SO_3

40 ppm de Fe

20 menos de 10 ppm de Mg

menos de 50 ppm de F

Densidad relativa = 1,70/20°C.

25 que después de enfriar a 30°C se alimenta a un cristalizador continuo que trabaja a 8-12°C. La suspensión producida se centrifuga para producir 14,3 Kg/h de ácido fos-
15.6.73.

414069



fórico cristalino semihidratado ($2\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) de análisis

66% de P_2O_5

menos de 500 ppm de SO_3

menos de 5 ppm de cada uno de Fe, Mg y F

5 y también 16,3 Kg/h de ácido fosfórico acuoso de análisis

58% de P_2O_5

1,9% de SO_3

menos de 100 ppm de cada uno de Fe, Mg y F.

10 La pureza del producto cristalino pudo ser mejorada más, lavándolo con una solución de una porción de los cristales en agua. Esto naturalmente redujo el rendimiento de cristales.

15 Los cristales se fundieron añadiéndolos a un recipiente agitado en el cual el contenido se mantuvo por encima de 30°C para proporcionar un ácido fosfórico líquido adecuado para transporte. El ácido que forma las aguas madres es adecuado para la venta tal como se produce.

20 Ejemplo 5

25 En este ejemplo el objeto era recuperar el ácido fosfórico total "mejorado" en la forma de cristales. El ácido fosfórico producido tal como en el Ejemplo 3, a partir de la operación de extracción con disolvente, 76,15 l/h, fue separado por vapor de agua y con-

15.6.73.

414069



centrado para producir 36 l/h, que contenían

61,5% de P_2O_5

1,55% de SO_3

25 ppm de Fe

5 10 ppm de Mg

menos de 50 ppm de F

Densidad relativa =1,70/20°C.

que después de enfriar a 30°C se alimentó a un crystalizador que comprendía un depósito agitado y un circuito de
10 recirculación a través de un intercambiador de calor de superficie raspada, siendo mantenido a una temperatura de aproximadamente 10°C con circulación de salmuera a -5°C.

La suspensión producida se centrifugó pro
15 porcionando 28,9 Kg/h de cristales de ácido fosfórico semihidratado y 32,6 Kg/h de ácido fosfórico acuoso. Se disolvieron 4,98 Kg/h de los cristales en agua proporcionando 5,43 Kg/h de ácido fosfórico acuoso que se usó para lavar los cristales en la centrífuga.

20 Los líquidos de lavado se combinaron con el ácido fosfórico acuoso separado y se diluyeron con 13,9 l/h de agua para proporcionar 36,4 l/h de ácido para emplear para el borboteo en el extracto disolvente. Este ácido contenía 41,0% de P_2O_5 y 2,1% de SO_3 .

25 Los 24 Kg/h resultantes de cristales se
15.6.73.

414069



fundieron en un depósito agitado, el contenido del cual se mantuvo a 30-40°C, para proporcionar ácido fosfórico líquido, para venta que contenía

66% de P_2O_5

5 menos de 200 ppm de SO_3

1 y menos de 5 ppm de cada uno de Fe, Hg y F.

Esta solicitud, que corresponde a las presentadas en Gran Bretaña, el 26 de Abril de 1972, bajo el número 19476/72 y 2 de Octubre de 1972, bajo el número 45380/72, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

- REIVINDICACIONES -

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

15 1A.- Un procedimiento para purificar ácido fosfórico obtenido por el proceso húmedo, que comprende poner en contacto dicho ácido con un disolvente orgánico inmis-

31.8.75

- 26 -



414069



1 SE

5 cible con agua para extraer ácido en una fase orgánica
y subsiguientemente poner en contacto dicha fase orgánica
con un medio acuoso, caracterizado porque una dial-
cohol-cetona de 5 ó 6 átomos de carbono se pone en con-
tacto con el ácido en una relación en peso de 0,5:1 a
2:1 para dar una fase de cetona, en la cual la concentra-
ción de H_3PO_4 es de 28-40%, la fase de cetona se lava
con un poco de agua o ácido fosfórico purificado y la
fase de cetona se pone en contacto con agua o una solu-
10 ción acuosa de una base en una cantidad tal que no más
del 3% de H_3PO_4 total de la fase de cetona permanece en
la fase de cetona después del contacto para liberar fos-
fato acuoso que tiene pureza aumentada con respecto a la
pureza del ácido del proceso húmedo alimentado, efectúan-
15 dose el contacto de la fase de cetona y el agua en al
menos dos etapas de contracorriente cuando la cetona con-
tiene 5 átomos de carbono, y cuando la cetona es metil-
isobutilcetona al menos uno del contacto del ácido y la
cetona o el contacto del ácido y el agua o la base se
20 efectúa en al menos dos etapas.

2^a.- Un procedimiento según la reivindicación 1^a,
caracterizado porque la cetona tiene 6 átomos de carbo-
no.

25 3^a.- Un procedimiento según la reivindicación 2^a,
caracterizado porque la cetona es metilisobutilcetona.

31.8.75

- 27 -



414069

= 1 SEP 1973



4^a .- Un procedimiento según las reivindicaciones 2^a ó 3^a, caracterizado porque el ácido fosfórico de proceso húmedo alimentado tiene una acidez de 65-85%, preferiblemente 70-85% y más especialmente 74-79%.

5

5^a.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 2^a-4^a, caracterizado porque el agua se pone en contacto con la fase de cetona en una etapa en una relación en peso de 0,2:1 a 0,4:1.

10

6^a.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 2^a-4^a, caracterizado porque el agua se pone en contacto con la fase de cetona en dos o más etapas de contracorriente reales o teóricas.

15

7^a.- Un procedimiento según la reivindicación 6^a, caracterizado porque el agua se pone en contacto con la fase de cetona en una relación en peso de 0,1:1 a 0,3:1.

8^a.- Un procedimiento según la reivindicación 1^a, caracterizado porque la cetona tiene 5 átomos de carbono y el agua se pone en contacto con la fase de cetona en una relación en peso de 0,05:1 a 0,3:1.

20

9^a.- Un procedimiento según la reivindicación 8^a, caracterizado porque el ácido de proceso húmedo alimentado tiene una acidez de 55-65%.

25

10^a.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la fase de cetona se lava con ácido fosfórico acuoso obtenido

31.8.75

- 28 -



414069

10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65
66
67
68
69
70
71
72
73
74
75
76
77
78
79
80
81
82
83
84
85
86
87
88
89
90
91
92
93
94
95
96
97
98
99
100
101
102
103
104
105
106
107
108
109
110
111
112
113
114
115
116
117
118
119
120
121
122
123
124
125
126
127
128
129
130
131
132
133
134
135
136
137
138
139
140
141
142
143
144
145
146
147
148
149
150
151
152
153
154
155
156
157
158
159
160
161
162
163
164
165
166
167
168
169
170
171
172
173
174
175
176
177
178
179
180
181
182
183
184
185
186
187
188
189
190
191
192
193
194
195
196
197
198
199
200
201
202
203
204
205
206
207
208
209
210
211
212
213
214
215
216
217
218
219
220
221
222
223
224
225
226
227
228
229
230
231
232
233
234
235
236
237
238
239
240
241
242
243
244
245
246
247
248
249
250
251
252
253
254
255
256
257
258
259
260
261
262
263
264
265
266
267
268
269
270
271
272
273
274
275
276
277
278
279
280
281
282
283
284
285
286
287
288
289
290
291
292
293
294
295
296
297
298
299
300
301
302
303
304
305
306
307
308
309
310
311
312
313
314
315
316
317
318
319
320
321
322
323
324
325
326
327
328
329
330
331
332
333
334
335
336
337
338
339
340
341
342
343
344
345
346
347
348
349
350
351
352
353
354
355
356
357
358
359
360
361
362
363
364
365
366
367
368
369
370
371
372
373
374
375
376
377
378
379
380
381
382
383
384
385
386
387
388
389
390
391
392
393
394
395
396
397
398
399
400
401
402
403
404
405
406
407
408
409
410
411
412
413
414
415
416
417
418
419
420
421
422
423
424
425
426
427
428
429
430
431
432
433
434
435
436
437
438
439
440
441
442
443
444
445
446
447
448
449
450
451
452
453
454
455
456
457
458
459
460
461
462
463
464
465
466
467
468
469
470
471
472
473
474
475
476
477
478
479
480
481
482
483
484
485
486
487
488
489
490
491
492
493
494
495
496
497
498
499
500
501
502
503
504
505
506
507
508
509
510
511
512
513
514
515
516
517
518
519
520
521
522
523
524
525
526
527
528
529
530
531
532
533
534
535
536
537
538
539
540
541
542
543
544
545
546
547
548
549
550
551
552
553
554
555
556
557
558
559
560
561
562
563
564
565
566
567
568
569
570
571
572
573
574
575
576
577
578
579
580
581
582
583
584
585
586
587
588
589
590
591
592
593
594
595
596
597
598
599
600
601
602
603
604
605
606
607
608
609
610
611
612
613
614
615
616
617
618
619
620
621
622
623
624
625
626
627
628
629
630
631
632
633
634
635
636
637
638
639
640
641
642
643
644
645
646
647
648
649
650
651
652
653
654
655
656
657
658
659
660
661
662
663
664
665
666
667
668
669
670
671
672
673
674
675
676
677
678
679
680
681
682
683
684
685
686
687
688
689
690
691
692
693
694
695
696
697
698
699
700
701
702
703
704
705
706
707
708
709
710
711
712
713
714
715
716
717
718
719
720
721
722
723
724
725
726
727
728
729
730
731
732
733
734
735
736
737
738
739
740
741
742
743
744
745
746
747
748
749
750
751
752
753
754
755
756
757
758
759
760
761
762
763
764
765
766
767
768
769
770
771
772
773
774
775
776
777
778
779
780
781
782
783
784
785
786
787
788
789
790
791
792
793
794
795
796
797
798
799
800
801
802
803
804
805
806
807
808
809
810
811
812
813
814
815
816
817
818
819
820
821
822
823
824
825
826
827
828
829
830
831
832
833
834
835
836
837
838
839
840
841
842
843
844
845
846
847
848
849
850
851
852
853
854
855
856
857
858
859
860
861
862
863
864
865
866
867
868
869
870
871
872
873
874
875
876
877
878
879
880
881
882
883
884
885
886
887
888
889
890
891
892
893
894
895
896
897
898
899
900
901
902
903
904
905
906
907
908
909
910
911
912
913
914
915
916
917
918
919
920
921
922
923
924
925
926
927
928
929
930
931
932
933
934
935
936
937
938
939
940
941
942
943
944
945
946
947
948
949
950
951
952
953
954
955
956
957
958
959
960
961
962
963
964
965
966
967
968
969
970
971
972
973
974
975
976
977
978
979
980
981
982
983
984
985
986
987
988
989
990
991
992
993
994
995
996
997
998
999
1000



por el procedimiento, y el líquido de lavado utilizado se recircula a la etapa de contacto inicial de cetona y ácido de alimentación.

5 11ª.- Un procedimiento según la reivindicación 10ª, caracterizado porque el líquido de lavado de ácido fosfórico contiene 30-50% del peso de ácido fosfórico en la fase de cetona.

10 12ª.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la cetona se pone en contacto con el ácido fosfórico alimentado a 25-50°C, preferiblemente 35-40°C.

15 13ª.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la cetona se pone en contacto con el ácido de alimentación en dos o más etapas de contracorriente reales o teóricas.

20 14ª.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la fase de cetona se pone en contacto con una solución acuosa de una base en una etapa.

25 15ª.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 13ª, caracterizado porque el ácido fosfórico acuoso obtenido por el contacto de la fase de cetona y agua se purifica adicionalmente elevando su concentración hasta 85-92% en H_3PO_4 , preferible-

31.8.75



414069



5
mente 85-88% en H_3PO_4 y subsiguientemente se enfría el ácido concentrado preferiblemente a 8-12°C, para formar cristales de $H_3PO_4 \cdot 1/2 H_2O$ y aguas madres y subsiguientemente se separan dichos cristales de las aguas madres.

16^a.- Un procedimiento según la reivindicación 15^a, caracterizado porque el ácido fosfórico concentrado tiene un contenido de impurezas metálicas de menos de 100 ppm.

10
17^a.- Un procedimiento para purificar ácido fosfórico obtenido por el proceso húmedo, caracterizado porque el ácido se pone en contacto con un disolvente orgánico para dar un extracto de disolvente que contiene ácido fosfórico, el ácido se libera del extracto para dar un ácido fosfórico acuoso purificado, se eleva la concentración de este ácido purificado a 85-92% en H_3PO_4 , preferiblemente 85-88% en H_3PO_4 , se enfría el ácido concentrado que contiene menos de 100 ppm de impurezas metálicas a 8-12°C, para formar cristales de $H_3PO_4 \cdot 1/2 H_2O$ y aguas madres, y se separan los cristales de las aguas madres.

15
20
25
18^a.- Un procedimiento según la reivindicación 17^a, caracterizado porque el disolvente es una dialcohol-cetona de 5 ó 6 átomos de carbono, butanol, alcohol isoamílico, éter isopropílico o fosfato de

31.8.75

- 30 -

A handwritten mark or signature, possibly a stylized 'S' or a similar symbol, located at the bottom left of the page.

414069

F 18



tributilo.

19ª.- Un procedimiento según la reivindicación
17ª ó 18ª, caracterizado porque el ácido se pone en
contacto en una etapa con una dialcohol-cetona de
5 ó 6 átomos de carbono para dar un extracto de di-
solvente y el extracto de disolvente se pone en con-
tacto con agua en una etapa para dar el ácido fosfó-
rico acuoso purificado.

20ª.- Un procedimiento para purificar ácido
fosfórico obtenido por el proceso húmedo.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que an-
tecede, representado en los dibujos que se acompañan
y para los fines que se han especificado.

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

Madrid, - 1 SET, 1975.

P.A.

Alberto de Elizaburu

Por Poder...



414069

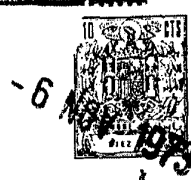
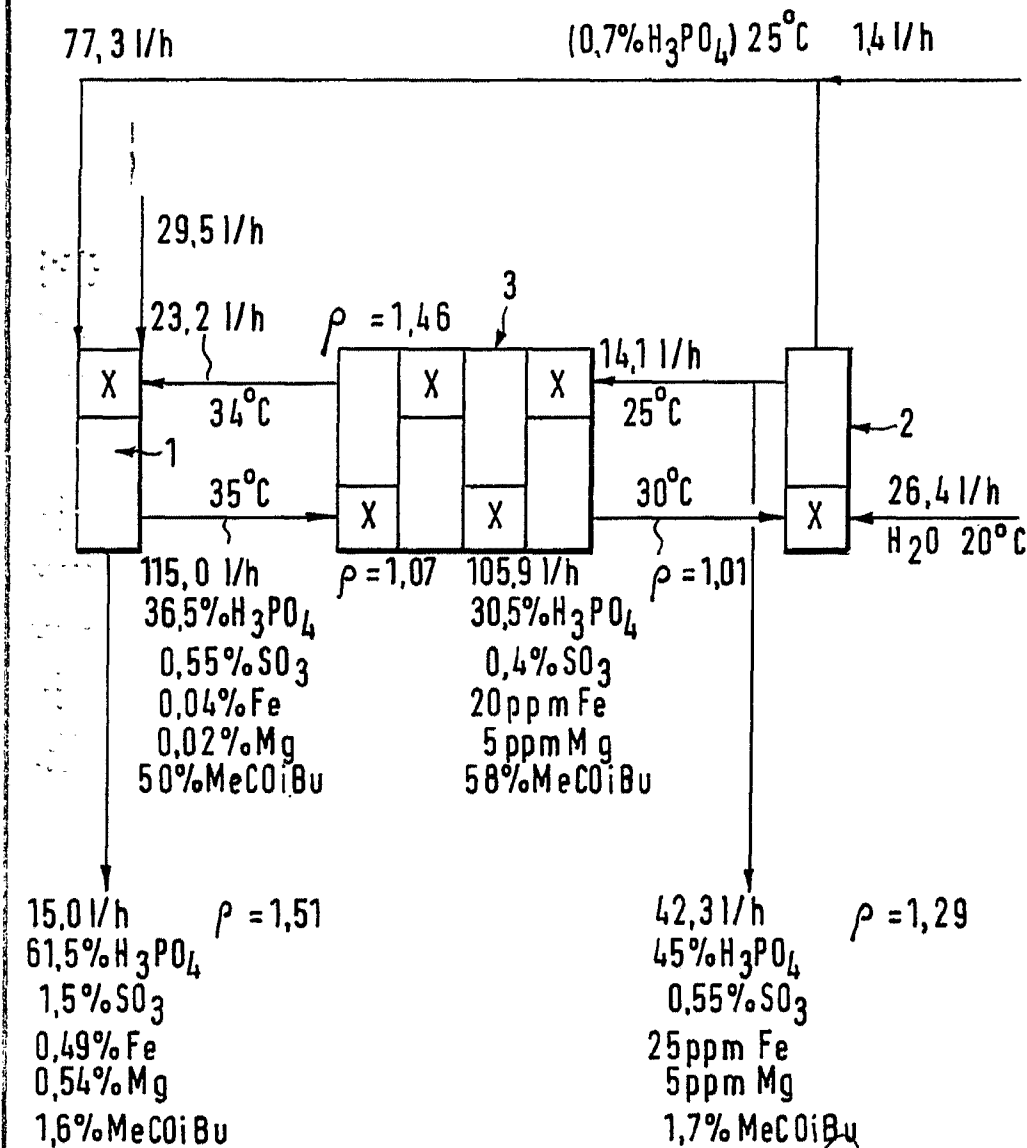


FIG. 1



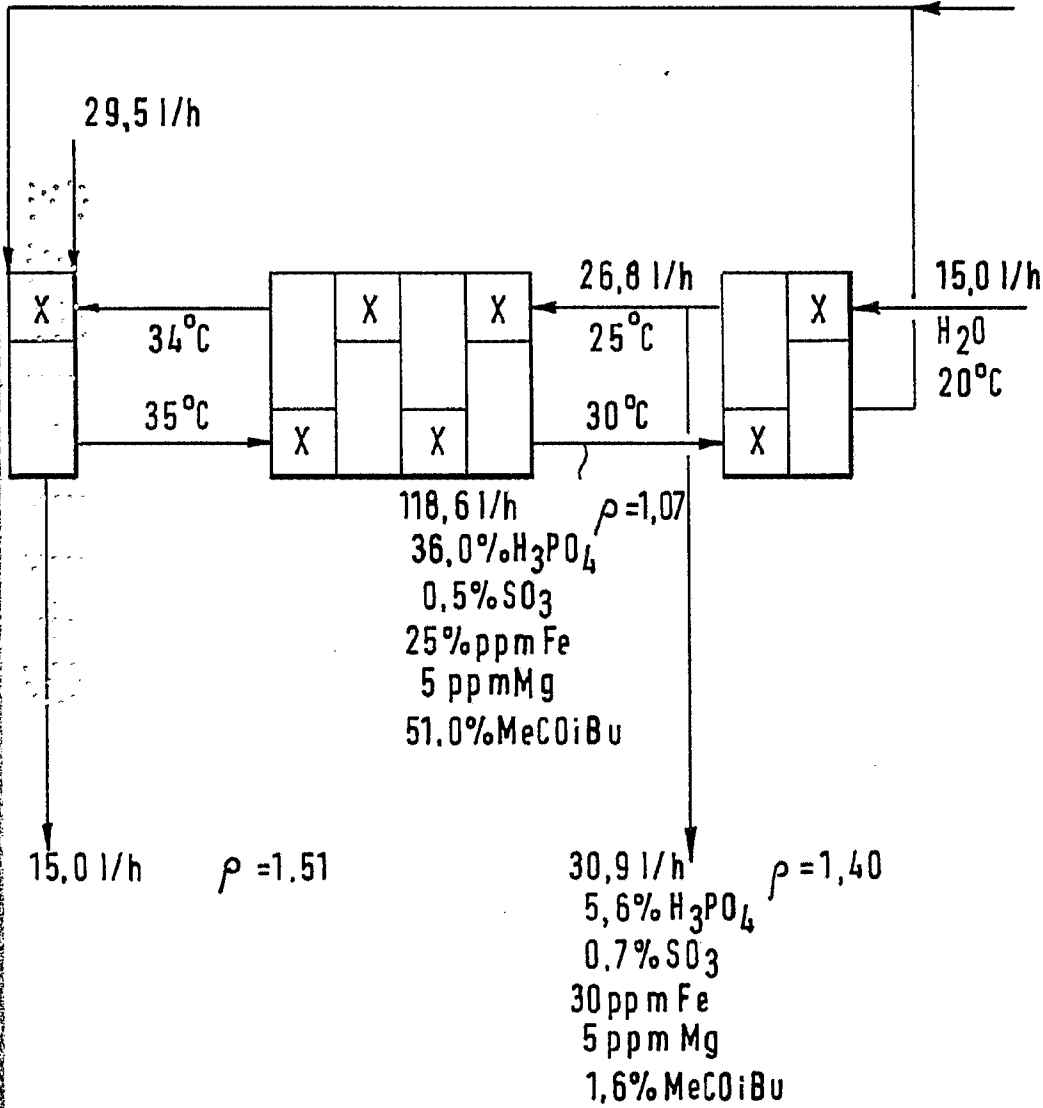
Alberto de Elizaburu
Per Poder

PV4739

414069



FIG. 2



Alberto de Elizaburu
Per Fedat.

414069



FIG. 3

