

420814

24



P.- 56.101

4811

Int. No. CO1B

MEMORIA DESCRIPTIVA

Para solicitar: PATENTE DE INVENCION por 20 años

A nombre de: MIZUSAWA KAGAKU KOGYO KABUSHIKI KAISHA

Entidad: japonesa

Establecida en: No. 2-22, Imabashi, Higashi-ku, Osaka,
Japón

Por: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE ACIDO
FOSFORICO"
(Clase Internacional CO1b)



Esta invención se refiere a un procedimiento para la preparación de ácido fosfórico para uso industrial.

Más particularmente, la invención se refiere a un procedimiento para recuperar ácido fosfórico sustancialmente puro para uso industrial a una concentración elevada y con un rendimiento alto a partir de un producto granular sólido de reacción entre roca fosfática o fosfato mineral y ácido sulfúrico con el empleo de un disolvente de extracción orgánico mientras que se reducen las pérdidas del disolvente orgánico utilizado para la extracción a un nivel bajo.

Es conocida la preparación de ácido fosfórico haciendo reaccionar roca fosfática con una solución acuosa de ácido sulfúrico en estado de suspensión acuosa espesa, separando el ácido fosfórico resultante del yeso formado como subproducto, y concentrando el ácido fosfórico así obtenido. Sin embargo, este procedimiento conocido, denominado procedimiento húmedo, es deficiente e insuficiente todavía debido a que están implicadas dificultades operativas en la etapa de separación por filtración del ácido fosfórico diluido bruto de la suspensión acuosa espesa de yeso formada como subproducto, y debido también a que, como el ácido fosfórico resultante contiene cantidades considerables de impurezas tales como componentes inorgánicos, p. ej., componentes



de hierro y compuestos orgánicos, el producto tiene una coloración parda. Por esta razón, el empleo de ácido fosfórico preparado por este procedimiento húmedo conocido está limitado a la preparación de fertilizantes.

5 De acuerdo con ello, el ácido fosfórico de alta pureza a utilizar para diversos procedimientos de síntesis se prepara exclusivamente por el procedimiento seco.

Se han realizado varios intentos para recuperar ácido fosfórico puro a partir del ácido fosfórico
10 bruto preparado de acuerdo con el procedimiento húmedo. Por ejemplo, se ha propuesto un procedimiento que comprende poner en contacto ácido fosfórico bruto preparado por el procedimiento húmedo con un alcohol alifático que tiene de 4 a 8 átomos de carbono o un disolvente
15 adecuado tal como fosfato de tributilo y extraer de este modo selectivamente ácido fosfórico del producto bruto. Aunque este procedimiento es satisfactorio en el sentido de que se puede recuperar ácido fosfórico relativamente puro a partir del ácido fosfórico bruto
20 preparado de acuerdo con el procedimiento húmedo, en este procedimiento se disuelve el disolvente en la fase acuosa o se disuelve agua en la fase del disolvente orgánico, y por consiguiente, el procedimiento implica problemas de recuperación del disolvente orgánico de
25 la fase acuosa y de eliminación de agua de la fase de



vente orgánico.

Además del procedimiento arriba mencionado en el que se utiliza un disolvente selectivo tal como el alcohol y el fosfato arriba mencionados, se han pro-
5 puesto diversos procedimientos, por ejemplo, un proce-
dimiento que comprende extraer selectivamente el compo-
nente de ácido fosfórico con el empleo de un sulfóxido
orgánico (véase la memoria descriptiva de la Patente
de los EE.UU. Núm. 3.438.746), un procedimiento que com-
10 prende extraer selectivamente el componente de ácido
fosfórico con el empleo de un disolvente de extracción
específico formado disolviendo una amina orgánica o una
sal de amonio cuaternario en un disolvente orgánico tal
como un líquido hidrocarburado (véase la memoria descrip-
15 tiva de la Patente de los EE.UU. Núm. 3.367.749), y un
procedimiento que comprende extraer impurezas de hierro
de un producto de descomposición de roca fosfática-áci-
do clorhídrico con el empleo de un alcohol alifático
que tiene de 5 a 18 átomos de carbono o una cetona o
20 éster (véase la memoria descriptiva de la Patente de
los EE.UU. 3.497.330). En general, sin embargo, los de-
fectos y desventajas están implicados inevitablemente
en estos procedimientos.

Se observó que en estos procedimientos conven-
25 cionales para preparar ácido fosfórico de una pureza



relativamente alta a partir de ácido fosfórico bruto,
no pueden evitarse diversos defectos y desventajas ta-
les como los mencionados arriba debido a que el produc-
to líquido una vez preparado de ácido fosfórico bruto
5 se pone en contacto con un disolvente orgánico. De a-
cuerdo con ello, los autores de la invención han reali-
zado extensos trabajos de investigación con vistas a
desarrollar un procedimiento en el cual se pueda extraer
directamente ácido fosfórico de un producto de reacción
10 entre roca fosfática y ácido sulfúrico con el empleo
de un disolvente orgánico. Durante el curso de dichas
investigaciones, se ha encontrado que cuando se trans-
fiere ácido fosfórico directamente desde el producto
de reacción roca fosfática-ácido sulfúrico a un disol-
15 vente orgánico, la concentración del componente de áci-
do fosfórico disuelto en el disolvente orgánico (concen-
tración de extracto) y la cantidad del componente de
ácido fosfórico transferido a la fase del disolvente
orgánico (proporción de recuperación o ritmo de fabri-
20 cación) están relacionadas estrechamente con la canti-
dad total de agua presente en el producto de la reacción
roca fosfática-ácido sulfúrico en estado químicamente
combinado con el componente de ácido fosfórico (P_2O_5)
o yeso ($CaSO_4$) y agua presente en el estado libre, y
25 cuando se emplea como material de partida un producto



de reacción sólido granular entre roca fosfática y ácido sulfúrico que tiene un índice de transferencia específico, el cual está relacionado estrechamente con la cantidad de agua presente en el producto de reacción

5 (con inclusión del agua químicamente unida con el componente de ácido fosfórico (P_2O_5), yeso ($CaSO_4$) y análogos) y se detallará más adelante en esta memoria, y se pone en contacto con un disolvente de extracción orgánico, puede recuperarse ácido fosfórico muy puro con

10 un rendimiento muy alto y a una concentración elevada, así como con una alta relación de recuperación y un ritmo de fabricación alto, al mismo tiempo que se reducen las pérdidas del disolvente orgánico a un nivel muy bajo. Sobre la base de los descubrimientos arriba indicados, se ha completado ahora esta invención.

15

De acuerdo con esta invención, se proporciona un procedimiento para la preparación de ácido fosfórico que comprende mezclar roca fosfática con ácido sulfúrico, moldear la mezcla en gránulos, secar, si es necesario, la mezcla antes, después o durante la etapa

20 de moldeo, para formar así un producto de reacción sólido granular de roca fosfática-ácido sulfúrico que tiene un índice de transferencia comprendido entre 0,8 y 3,2, estando definido dicho índice de transferencia por

25 la fórmula siguiente:



$$E = \frac{[P_2O_5]}{100 - \{ [P_2O_5] + [CaO] + [SO_3] + [F] + [M] \}}$$

5 en la cual $[P_2O_5]$ representa el porcentaje en peso de P_2O_5 contenido en el producto de reacción roca fosfática-ácido sulfúrico, $[CaO]$ representa el porcentaje en peso de CaO contenido en dicho producto de reacción, $[SO_3]$ designa el porcentaje en peso de SO_3 contenido en dicho producto de reacción, $[F]$ designa el porcentaje
10 en peso de F contenido en dicho producto de reacción, $[M]$ representa el porcentaje en peso de la suma de Al_2O_3 , SiO_2 , Fe_2O_3 y MgO , y E designa el índice de transferencia,
y extraer colectivamente el componente de ácido fosfórico de dicho producto de reacción sólido granular con
15 el empleo de un disolvente orgánico.

El procedimiento de esta invención, caracterizado por la extracción de un producto de reacción granular de roca fosfática-ácido sulfúrico con un disolvente orgánico para uso en la extracción de ácido fosfórico,
20 tiene diversas ventajas sobre el procedimiento convencional para purificar un producto líquido de ácido fosfórico bruto por extracción del mismo con un disolvente orgánico y otro procedimiento convencional que
25 comprende extraer ácido fosfórico de las denominadas es-



corias con el empleo de un medio de extracción acuoso. Más específicamente, como se ha indicado arriba, en el procedimiento de purificación convencional que incluye extraer ácido fosfórico del ácido fosfórico bruto con un disolvente orgánico por contacto líquido-líquido, la concentración de ácido fosfórico en la fase de disolvente orgánico es extremadamente baja, y si se intenta transferir la cantidad sustancial de ácido fosfórico contenida en la fase gaseosa a la fase de disolvente orgánico, es necesario repetir muchas veces la operación de contacto líquido-líquido. En contraste, de acuerdo con el procedimiento de esta invención se hace posible transferir el componente de ácido fosfórico a la fase de disolvente orgánico con una concentración mucho mayor de la alcanzable en los procedimientos convencionales simplemente poniendo en contacto un producto de reacción granular sólido entre roca fosfática y ácido sulfúrico que tiene un índice de transferencia comprendido dentro del intervalo arriba indicado directamente con un disolvente orgánico, y puede obtenerse ácido fosfórico de alta pureza con una relación de recuperación tan alta como 90% o mayor, llevando a cabo un solo ciclo de la operación de extracción de la manera continua.

En el procedimiento convencional de la escoria, que comprende poner en contacto un producto de re-



acción sólido granular entre roca fosfática y ácido sulfúrico con un medio acuoso para extraer así el componente de ácido fosfórico, las pequeñas masas granulares del producto de reacción roca fosfática-ácido sulfúrico, excepto las preparadas en tales condiciones que se forma yeso dihidratado (véase solicitud de patente española de la solicitante N° 417103), se desintegran con rapidez en el agua, y si estas pequeñas masas granulares se calcinan a temperaturas altas con objeto de impedir la desintegración en agua, la proporción de recuperación del componente de ácido fosfórico se reduce drásticamente. En contraste, de acuerdo con esta invención, como el sólido granular arriba mencionado se somete a extracción con un disolvente orgánico tal como butanol, la tendencia del gránulo a desintegrarse se reduce notablemente, con el resultado de que la operación de extracción y la separación del extracto del yeso residual pueden facilitarse en gran manera.

A continuación se ilustrará la presente invención con mayor detalle.

Mezclado de la Roca fosfática y el Acido Sulfúrico

En la presente invención, la roca fosfática se mezcla con ácido sulfúrico en la primera etapa.



Se utilizan preferiblemente como roca fosfática apatito, fosforita, coprolitos, fosfato en nódulos y fosfato de guano, debido a que son fácilmente asequibles. La composición de tales rocas fosfáticas varía en cierto grado dependiendo del tipo de roca y de su origen, pero típicamente es:

	P_2O_5	25 - 40%
10	Ca O	44 - 52%
	Al_2O_3, Fe_2O_3	0,5 - 2,5%
	SiO_2	0,5 - 10,0%
	Na_2O, K_2O	0,3 - 1,8%
15	F	2 - 5%

(todos los porcentajes se expresan en peso).

Las rocas se pulverizan preferiblemente, de tal modo que puedan mezclarse uniformemente con el ácido sulfúrico. El tamaño de partícula no es particularmente crítico, pero convenientemente es menor de 150 micras, preferiblemente menor de 80 micras, y especialmente menor de 50 micras.

Estas rocas fosfáticas contienen un componente de ácido fosfórico en forma de una sal de calcio, y por regla general contienen pequeñas cantidades de im-



purezas tales como Fe, As, Cr, Mg, Mn y V, aun cuando la cantidad y tipo de impurezas varia en cierto grado dependiendo de una roca fosfática a otra.

5 Es posible emplear las rocas fosfáticas sin ningún tratamiento previo, pero las impurezas, en particular las impurezas de hierro, se separan preferiblemente en una etapa inicial por medios físicos tales como la elutriación hidráulica o por aire, la electroforesis y la separación magnética.

10 Cuando una roca fosfática (fosfato mineral) se tritura hasta un tamaño de partícula medio de 150 micras o menor, preferiblemente de 50 micras o menor (tal que puede pasar a través de un tamiz de 118 mallas por cm), se suspende en un medio líquido y se agita bajo la influencia de un campo magnético, los componentes de hierro de tipo α contenidos en la roca se precipitan selectivamente y puede separarse la mayoría del componente de hierro contenido en la roca, p.ej., del 70 al 80%. Las impurezas orgánicas contenidas en una roca fosfática se pueden eliminar calcinando la roca a una temperatura de, por ejemplo, 400 a 700°C. El agua contenida en una roca fosfática se puede eliminar cuando se seca ésta.

15

20

25 Es también posible mezclar un haluro de metal alcalino tal como cloruro de sodio, un haluro de metal alcalinotérreo o un haluro de zinc o aluminio con una



roca fosfática en una cantidad mayor de 0,2% en peso
basada en la roca fosfática y calcinar la mezcla a una
temperatura de 300 a 1100°C, para eliminar la mayor par-
te del componente de hierro, p.ej., aproximadamente 80%
5 o más.

En este caso, si se mezcla una sílice amorfa o
un silicato amorfo con una roca fosfática en una canti-
dad mayor de 0,2% en peso basada en la roca fosfática
junto con un haluro, especialmente un cloruro, de un
10 metal alcalino, un metal alcalinotérreo, aluminio o zinc,
y la mezcla se calcina a la temperatura arriba mencio-
nada, como se ilustra en el Ejemplo 5 dado más adelan-
te en esta memoria, la eliminación de los componentes
metálicos que constituyen impurezas tales como un com-
15 ponente de hierro se puede llevar a cabo más fácilmente
y con toda seguridad. Como tales sílice amorfa o sili-
cato amorfo, se pueden emplear gel de sílice, sol de sí-
lice, sílice finamente dividida, minerales de arcilla
de tipo silicato tales como tierra de diatomeas, mont-
20 morillonita y caolín, así como productos calcinados o
tratados con ácido de los mismos.

La razón por la cual los componentes metáli-
cos que constituyen impurezas tales como un componente
de hierro se separan eficazmente cuando se calcina una
mezcla de una roca fosfática con el haluro y/o la sili-
25



ce amorfa o silicato amorfo arriba mencionados, no se ha esclarecido por completo, pero se cree que se forma un halógeno por la reacción entre el haluro y la sílice amorfa o silicato amorfo contenidos en la roca fosfática, este halógeno recién formado reacciona con los componentes metálicos que constituyen impurezas tales como un componente de hierro, y los productos de reacción resultantes se subliman, dando así como resultado la eliminación de los componentes metálicos que constituyen impurezas. Por supuesto, en esta etapa de calcinación diversas impurezas orgánicas contenidas en una roca fosfática se descomponen o se queman. Por consiguiente, la aparición de un fenómeno indeseado de transferencia de impurezas orgánicas existentes en la roca a un disolvente orgánico se puede reducir en gran manera.

Es también posible eliminar eficazmente los componentes metálicos que constituyen impurezas tales como un componente de hierro de una roca fosfática utilizando un componente de silicato contenido en la roca. Más específicamente, cuando se pulveriza una roca fosfática a un tamaño de partícula de 50μ o inferior de acuerdo con el procedimiento húmedo, el componente de silicato cristalino existente en la roca se convierte en un silicato amorfo, y cuando una mezcla de la roca



pulverizada por el procedimiento húmedo y un haluro tal como se ha mencionado arriba se calcina a la temperatura arriba indicada, los componentes metálicos que constituyen impurezas tales como un componente de hierro y las impurezas orgánicas contenidas en la roca se pueden eliminar con mayor efectividad.

Se puede añadir ácido sulfúrico a una roca fosfática en forma de una solución acuosa de ácido sulfúrico, ácido sulfúrico concentrado o ácido sulfúrico anhidro tal como ácido sulfúrico fumante. Puede utilizarse también ácido sulfúrico diluido con ácido fosfórico que no participa en la reacción, a saber, una mezcla de ácido sulfúrico y ácido fosfórico.

Cuando se utiliza una mezcla de ácido fosfórico y ácido sulfúrico para proporcionar el ácido sulfúrico de partida para la reacción, la concentración de ácido fosfórico se puede aumentar en los gránulos del producto de la reacción, y puede prepararse ácido fosfórico de una concentración elevada con un alto ritmo de fabricación por extracción del producto sólido de la reacción. Esta característica es ventajosa por el hecho de que una solución diluida de ácido fosfórico recuperada de un lavado final con ácido del producto sólido de la reacción, como se describe más adelante en esta memoria, o un líquido residual de ácido fosfórico



o una solución de ácido fosfórico de concentración baja obtenida en cualquier otra etapa, pueden ser utilizados junto con el ácido sulfúrico.

5 La cantidad de ácido sulfúrico utilizada no es particularmente crítica, con tal que dicha cantidad sea suficiente para que el ácido sulfúrico reaccione con un componente de calcio y otros componentes básicos existentes en una roca fosfática y deje en libertad un componente de ácido fosfórico en una forma soluble. De
10 acuerdo con ello, se desea que se utilice el ácido sulfúrico en una cantidad de 0,90 a 1,15 equivalentes, especialmente de 0,95 a 1,10 equivalentes, basada en los componentes básicos totales existentes en una roca fosfática.

15 Puede estar presente agua cuando se mezcla una roca fosfática con ácido sulfúrico. Es también posible llevar a cabo el mezclado sin añadir agua del exterior. Cuando está presente agua en la etapa de mezclado, puede conseguirse un mezclado completo de la roca
20 fosfática y el ácido sulfúrico. Usualmente se prefiere que se utilice agua en una cantidad menor de 122 partes en peso, especialmente menor de 82 partes en peso, por cada 100 partes en peso (en base seca) de la roca fosfática. Cuando está presente una cantidad excesiva de
25 agua, puede tener lugar la sinéresis del componente de



ácido fosfórico o del agua, y requiere largo tiempo el secado de la mezcla para proporcionar un producto sólido de reacción.

5 Se puede suministrar agua en la forma de una solución acuosa de ácido sulfúrico o de una suspensión acuosa espesa de polvo de la roca fosfática. Es también posible suministrar agua por separado de la roca fosfática y del ácido sulfúrico.

10 El mezclado de la roca fosfática (fosfato mineral) y el ácido sulfúrico debería llevarse a cabo durante un período de tiempo sustancialmente suficiente para completar la descomposición de la roca fosfática, es decir para completar la formación de yeso en la mezcla.

15 Como la reacción entre la roca fosfática y el ácido sulfúrico es una reacción exotérmica, la temperatura de la mezcla se eleva generalmente hasta 50 a 200°C. Con el fin de favorecer la reacción entre la roca fosfática y el ácido sulfúrico es posible calentar
20 directamente la mezcla desde el exterior. Es posible también enfriar la mezcla de reacción desde el exterior de tal modo que pueda evitarse la evaporación del agua.

25 En el procedimiento de esta invención, se prefiere mezclar la roca fosfática y el ácido sulfúrico en las condiciones siguientes:



Temperatura (°C): 20 a 200

Tiempo de mezclado (minutos): 10 a 120

Concentración de roca fosfática (C) en la suspensión espesa: 0,34 a 0,53

5 Esta concentración (C) de la roca fosfática en la suspensión espesa se representa por la fórmula siguiente:

10
$$C = \frac{\text{(peso de roca fosfática)}}{\text{(peso de roca fosfática)} + \text{(peso de ácido sulfúrico y agua)}}$$

15 Cuando el mezclado se lleva a cabo en tales condiciones que la concentración de roca fosfática (C) en la suspensión espesa está comprendida dentro del intervalo arriba indicado, la mezcla resultante adquiere un aspecto semejante a una suspensión espesa o plástica, y a partir de ella se pueden preparar con gran facilidad gránulos de un producto de reacción sólido entre la roca fosfática y el ácido sulfúrico.

20

25 La etapa de mezclado se puede llevar a cabo empleando cualquier mezclador adecuado. Como el componente de flúor de la roca fosfática se convierte en un gas durante la etapa de mezclado, se prefiere llevar



a cabo el mezclado en condiciones tales que no se reten-
gan burbujas del gas en la mezcla pastosa o plástica.
Para este fin, se prefiere llevar a cabo el mezclado de
tal modo que los poros alveolares internos de la mezcla
5 pastosa o plástica estén siempre expuestos al exterior
por la acción del mezclador. Convenientemente se utili-
za un aparato de mezclado lateral o vertical provisto
con uno o una pluralidad de hélices o paletas de agita-
ción. Con el fin de mantener la temperatura en el inte-
rior del aparato de mezclado en un nivel prescrito, es
10 posible hacer pasar un medio de enfriamiento o calenta-
miento a través del interior de la hélice o paleta de
agitación, o inyectar aire frío o caliente desde tal
elemento.

15 Una de las características más importantes
de esta invención es que cuando el índice de transferen-
cia del producto sólido de reacción entre la roca fos-
fática y el ácido sulfúrico se mantiene dentro del in-
tervalo arriba mencionado y este producto de reacción
20 granular se pone en contacto con un líquido orgánico
para la extracción del ácido fosfórico, la extracción
y recuperación del componente de ácido fosfórico se pue-
den realizar eficazmente sin que se imponga condición
particular alguna en la etapa de mezclado de la roca
25 fosfática y el ácido sulfúrico.



Como resultado de las investigaciones de los autores de la invención, se ha encontrado que en la extracción del ácido fosfórico a partir de un producto granular de reacción entre la roca fosfática y el ácido sulfúrico por contacto de aquél con agua, deberían tomarse algunas precauciones especiales tales como las que se mencionan a continuación a fin de prevenir la desintegración del producto granular de reacción:

5
10 (1) Se emplea ácido sulfúrico en una cantidad que no exceda de la cantidad equivalente al componente de calcio existente en la roca fosfática.

(2) La reacción de mezclado entre la roca fosfática y el ácido sulfúrico se lleva a cabo en tales condiciones que se forma establemente yeso dihidratado. Por ejemplo, la temperatura se mantiene en un nivel bajo tal que no exceda de 100°C, o está presente una cantidad relativamente grande de agua en la mezcla de reacción.

15
20 (3) Se añade un agente de prevención de la desintegración tal como una sal de metal alcalino o un componente de silicato al producto de reacción sólido entre la roca fosfática y el ácido sulfúrico.

En esta invención, aun cuando no se tome ninguna de tales precauciones en la preparación de gránulos de un producto sólido de reacción roca fosfática-



-ácido sulfúrico, la desintegración de los gránulos en un medio de extracción se puede prevenir eficazmente, y si tiene lugar desintegración, la separación del extracto del residuo se puede lograr con gran facilidad.

5 De acuerdo con esta invención, se puede recuperar ácido fosfórico de alta concentración con un rendimiento elevado por una operación sencilla aun cuando (1') el mezclado de la roca fosfática y el ácido sulfúrico se lleve a cabo en presencia de ácido sulfúrico en una cantidad tan grande que exceda de la cantidad
10 equivalente al componente de calcio contenido en la roca, o (2') el mezclado de la roca fosfática y el ácido sulfúrico se lleve a cabo en tales condiciones que no se forme establemente yeso dihidratado, p.ej., en las
15 condiciones de $t > -0,111P + 0,00334P^2 - 0,000593P^3 + 107,2$, donde t indica la temperatura (°C) de la mezcla roca fosfática-ácido sulfúrico y P indica la concentración en la mezcla. En resumen, en la presente invención se puede recuperar ácido fosfórico de alta concentra-
20 ción con un rendimiento elevado con facilidad aun cuando la roca fosfática y el ácido sulfúrico se hagan reaccionar en presencia de una cantidad muy pequeña de agua o cuando la roca fosfática y el ácido sulfúrico se mezclen a una temperatura tan alta que exceda de aproximadamente 107°C.
25



Preparación del Producto sólido de Reacción Roca Fosfática-Ácido Sulfúrico

En esta invención, la mezcla así formada de roca fosfática y ácido sulfúrico se seca para obtener un producto sólido de reacción que tiene una forma estabilizada. Pueden adoptarse diversos métodos para convertir la mezcla en gránulos secos, algunos de los cuales son:

(1) Si la mezcla de roca fosfática y ácido sulfúrico, opcionalmente con un aditivo, es capaz de retener su forma, puede calentarse directamente y, de acuerdo con las necesidades, puede molerse groseramente para obtener gránulos secos, o bien la mezcla puede molerse primeramente a un tamaño de partícula adecuado por medio de un triturador o laminador grosero, y secarse después.

(2) Si la mezcla es pastosa o plástica, (a) se puede extruir a una forma de varillas y puede cortarse en pastillas de una longitud adecuada, o (b) se puede moldear a una forma adecuada tal como de pastilla, copo, dado, tableta o esfera empleando un aparato de moldeo apropiado, y puede secarse después.

(3) Si la mezcla se encuentra en forma de una suspensión espesa que posea capacidad de fluir, aquélla puede secarse por pulverización o puede verterse sobre



un disco rotativo y dispersarse en aire caliente. Los
gránulos así obtenidos pueden secarse más si es neces-
rio.

5 (4) La granulación y el secado de la mezcla
se pueden cumplir simultáneamente, por ejemplo, llevan-
do la mezcla como alimentación a un lecho fluidizado.
Más específicamente, la mezcla se puede cargar gota a
gota a un lecho en ebullición, un lecho dilatado o un
lecho de circulación forzada desde el fondo del cual
10 se introduce aire caliente, y se retiran del lecho, con-
tinua o intermitentemente, partículas esféricas del pro-
ducto de la reacción que tienen un cierto tamaño. En
este caso, si el producto de reacción pulverizado des-
cargado se recircula al lecho, puede favorecerse la gra-
15 nulación de la mezcla.

Como se ha indicado arriba, una de las caracte-
rísticas más importantes de esta invención es que la
preparación de un producto sólido de reacción roca fos-
fática-ácido sulfúrico se lleva a cabo de tal modo que
20 el índice de transferencia (E) del producto de reacción
final, a saber, el valor representado por la fórmula
siguiente

25

$$E = \frac{[P_2O_5]}{100 - \{[CaO] + [SO_3] + [P_2O_5] + [F] + [M]\}}$$



está comprendido dentro del intervalo de 0,8 a 3,2, preferiblemente de 1,0 a 2,8. En esta invención, empleando un producto de reacción roca fosfática-ácido sulfúrico que tenga un índice de transferencia comprendido dentro del intervalo arriba indicado y poniéndolo en contacto con un disolvente orgánico para la extracción del ácido fosfórico, se hace posible recuperar ácido fosfórico de alta concentración con un rendimiento elevado y con un alto ritmo de fabricación.

Como se ilustra en el Ejemplo 2 que se da más adelante en esta memoria, cuando el valor E del producto sólido final de reacción roca fosfática-ácido sulfúrico es 0,8 o mayor, la concentración del componente ácido fosfórico en la fase del disolvente orgánico se puede aumentar notablemente en comparación con el caso en que está contenida una gran cantidad de agua en el producto de la reacción, y puede evitarse eficazmente la transferencia de una cantidad excesiva de agua a la fase de disolvente orgánico o la aparición de separación de fases. Además, si el valor E se mantiene dentro del intervalo arriba indicado, se pueden reducir notablemente las cantidades de impurezas tales como flúor o componentes salinos transferidas a la fase del disolvente orgánico.

Como se ilustra también en el Ejemplo 2, cuan-



do el valor E es de 3,2 o más pequeño, la proporción de recuperación de P_2O_5 por extracción en una sola etapa puede aumentarse mucho en comparación con el caso en el que se emplea un producto de reacción fuertemente deshidratado, y esta alta relación de recuperación no puede esperarse en absoluto en el procedimiento de extracción líquido-líquido convencional. En resumen, de acuerdo con esta invención un producto de reacción sólido entre roca fosfática y ácido sulfúrico que tiene un valor E de 0,8 a 3,2, especialmente de 1,0 a 2,8, se pone directamente en contacto con un disolvente orgánico para extracción de ácido fosfórico, con lo cual el componente de ácido fosfórico se puede recuperar con una alta relación de recuperación mientras que se mantiene la concentración de ácido fosfórico en el extracto en disolvente orgánico a un nivel muy alto.

El índice de transferencia E es un valor que se aproxima a la relación en peso de P_2O_5 en el producto sólido de reacción roca fosfática-ácido sulfúrico a la totalidad del agua contenida en dicho producto de reacción sólido (con inclusión del agua unida químicamente al P_2O_5). De acuerdo con ello, cuando el contenido de agua en el producto de reacción sólido (con inclusión del agua unida químicamente al P_2O_5 ; lo mismo se aplicará más adelante en esta memoria) es grande, el



valor del índice de transferencia B se hace pequeño,
y cuando el contenido de agua en el producto de reac-
ción sólido es pequeño, el valor del índice de transfe-
rencia se hace grande. Si la totalidad del agua conte-
nida en el producto de reacción sólido está unida quí-
micamente al componente de ácido fosfórico (P_2O_5) y es-
tá presente en forma de ácido ortofosfórico (H_3PO_4), la
proporción en peso (E') del componente de ácido fosfó-
rico al agua es como sigue:

5

10

$$E' = \frac{[P_2O_5]}{[H_2O]} = \frac{1 \text{ mol} \times 142}{3 \text{ moles} \times 18} = 2,63$$

15

Este valor de $P_2O_5/H_2O = 2,63$ se encuentra
situado prácticamente en el centro del intervalo del
índice de transferencia B de 0,8 a 3,2 especificado en
esta invención. Los productos de reacción roca fosfáti-
ca-ácido sulfúrico que tienen un valor B de 0,8 a 3,2
incluyen como tipo central un producto en el cual está
presente agua en forma de ácido ortofosfórico, produc-
tos en los cuales está contenida agua libre dentro de
un cierto intervalo, y productos en los que está favo-
recida una ligera deshidratación en comparación con el

20

25



ácido ortofosfórico. Si la totalidad del agua contenida en el producto de reacción sólido está presente en la forma de ácido pirofosfórico ($H_4P_2O_7$), la proporción en peso E de P_2O_5/H_2O es 3,95, la cual está fuera del intervalo del índice de transferencia especificado en esta invención.

Este valor E tiene relación tanto con la cantidad del componente de ácido fosfórico transferido a un disolvente de extracción orgánico como con la concentración del componente de ácido fosfórico transferido al disolvente de extracción orgánico. Por consiguiente, este valor E se conoce como índice de transferencia en la presente memoria descriptiva.

Las condiciones para la preparación de un producto sólido de reacción roca fosfática-ácido sulfúrico que tenga un índice de transferencia de 0,8 a 3,2, varían en cierto grado dependiendo del estado de la mezcla roca fosfática-ácido sulfúrico, y del tiempo y temperatura de tratamiento. Por ejemplo, si la temperatura de secado es mayor de $200^{\circ}C$, se puede preparar un producto de reacción sólido que tiene un índice de transferencia E comprendido dentro del intervalo especificado en la presente invención acortando el tiempo de secado a menos de 30 minutos o impidiendo la condensación del componente de ácido fosfórico mediante, por ejemplo,



la incorporación de ácido sulfúrico libre en el producto de reacción sólido. De esta manera, se puede controlar la formación de ácido pirofosfórico o de un ácido polifosfórico de mayor grado de condensación, y el índice de transferencia se puede mantener dentro del intervalo especificado en esta invención. En resumen, se prefiere en general que las condiciones de tiempo y temperatura capaces de dar un índice de transferencia comprendido entre 0,8 y 3,2 se seleccionen experimentalmente entre temperaturas de 80 a 300°C y tiempos de 10 a 240 minutos, y que el secado de una mezcla roca fosfática-ácido sulfúrico se lleve a cabo en las condiciones de temperatura y tiempo así seleccionadas.

Con vistas a la facilidad de manipulación, por regla general se desea que el producto sólido de la reacción roca fosfática-ácido sulfúrico obtenido en la etapa de secado tenga forma de gránulos que tengan un diámetro de 0,1 a 50 mm, en especial de 0,5 a 20 mm. Como el extracto de ácido fosfórico se puede separar fácilmente del yeso formado como subproducto en esta invención, no existe desventaja particular alguna aun cuando el producto sólido de la reacción tenga forma de polvo.

En el procedimiento de esta invención, el mezclado de la roca fosfática y el ácido sulfúrico y la



preparación de un producto de reacción sólido seco se pueden realizar simultáneamente en una sola etapa o separadamente en dos etapas. Por ejemplo, puede obtenerse directamente un producto sólido de reacción roca fosfática-ácido sulfúrico mezclando vigorosamente polvo de roca fosfática con ácido sulfúrico fumante o ácido sulfúrico concentrado. También en este caso, es necesario mantener el índice de transferencia dentro de un intervalo de 0,8 a 3,2 por medios apropiados tales como prevención de la evaporación del agua del producto de reacción sólido y represión de un aumento brusco de la temperatura debido al calor generado por la reacción.

Adicionalmente, en esta invención se pueden utilizar las escorias de un producto de reacción roca fosfática-ácido sulfúrico preparado por el denominado método de las escorias. En las escorias convencionales, el componente de ácido fosfórico está condensado excesivamente y el índice de transferencia E queda fuera del intervalo especificado en esta invención. Por consiguiente, aun cuando estas escorias se pongan directamente en contacto con butanol o productos análogos, es difícil obtener el componente de ácido fosfórico con una relación de recuperación elevada. Sin embargo, cuando se pone en contacto vapor de agua sobrecalentado con estas escorias o se someten las mismas al tratamiento



térmico húmedo en un recipiente de presión tal como un autoclave, el componente de ácido fosfórico condensado se despolimeriza y pueden obtenerse productos sólidos que tienen un índice de transferencia comprendido dentro del intervalo especificado en la presente invención.

5 Con el fin de evitar la desintegración del producto de reacción roca fosfática-ácido sulfurico en un disolvente de extracción orgánico, se prefiere que la mezcla de roca fosfática y ácido sulfúrico se seque para obtener un sólido granular que tenga una forma estabilizada. Por ejemplo, un producto de reacción obtenido por mezcla de roca fosfática con ácido sulfúrico del 98% en una cantidad equivalente a los componentes básicos totales contenidos en la roca fosfática tiene un aspecto ligeramente pegajoso, y cuando tal producto granular se vierte en n-butanol como disolvente de extracción, tiende a desintegrarse en dicho disolvente de extracción. En cambio, cuando el producto de reacción anterior se seca en primer lugar a 150°C durante 1 hora y se vierte después en butanol, el producto granular no presenta tendencia alguna a desintegrarse. Por otra parte, cuando este producto granular seco se vierte en agua, se desintegra fácilmente en ésta. Sobre la base de los descubrimientos experimentales que anteceden, se comprenderá fácilmente que cuando un producto

10
15
20
25



de reacción roca fosfática-ácido sulfúrico se seca para dar un sólido granular, puede evitarse la desintegración del producto de reacción en un disolvente de extracción orgánico y por tanto se puede facilitar notablemente la recuperación del extracto de ácido fosfórico o la recuperación del resto del disolvente orgánico.

Cuando el producto de reacción roca fosfática-ácido sulfúrico tiene un índice de transferencia relativamente pequeño tal como 0,8 a 1,0, este producto de reacción toma la forma de un sólido relativamente rico en viscosidad o capacidad de fluir en algunos casos, pero cuando se vierte sobre un disolvente orgánico para la extracción del ácido fosfórico, se convierte en un sólido granular que tiene una forma muy estable en el disolvente de extracción. De acuerdo con ello, en esta invención, incluso un producto de reacción sólido rico en viscosidad o capacidad de fluir se puede enviar directamente a la etapa de extracción, debido a que el mismo se granula en un disolvente orgánico para la extracción del ácido fosfórico.

Extracción del Componente de Acido Fosfórico

La extracción del componente de ácido fosfórico del producto sólido de la reacción entre la roca

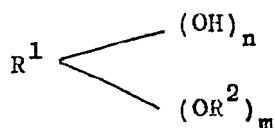


fosfática y el ácido sulfúrico se puede llevar a cabo por medio de operaciones de extracción sólido-líquido conocidas.

5 En esta invención se puede utilizar cualquier disolvente orgánico que sea capaz de disolver el componente de ácido fosfórico. Como ejemplos de estos disolventes orgánicos se pueden utilizar los siguientes:

(1) Alcoholes alifáticos:

10 Se emplean preferiblemente alcoholes representados por la fórmula general siguiente:



15

en la que n es un número de 1 a 3, m es un número comprendido entre 0 y 1, R^1 representa un resto de hidrocarburo alifático que tiene de 2 a 8 átomos de carbono, que puede tener un átomo de oxígeno de tipo éter en la
20 cadena de carbonos, y R^2 es un átomo de hidrógeno o un grupo alcohilo que tiene hasta 4 átomos de carbono.

Ejemplos específicos de los alcoholes de este tipo son alcoholes monovalentes tales como etanol, propanol, n-butanol y alcohol n-amílico, alcoholes polivalentes tales como etilenglicol, propilenglicol, gli
25

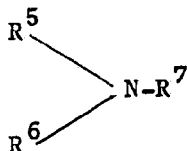


en la cual R^3 representa un grupo alcohol, alcohol o arilo que tiene de 4 a 12 átomos de carbono.

Ejemplos específicos de los fosfatos orgánicos de este tipo son fosfato de tri-n-butilo, fosfato de tri-n-amilo, fosfato de tri-n-hexilo, fosfato de tribencilo y fosfato de trifenilo.

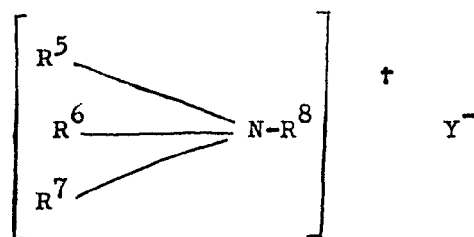
(4) Aminas orgánicas:

Se pueden utilizar como disolvente de extracción aminas orgánicas representadas por la fórmula siguiente, así como sus sales de adición de ácido:



en la cual R^5 y R^6 representan un resto de hidrocarburo alifático que tiene de 7 a 12 átomos de carbono, y R^7 es un átomo de hidrógeno o un resto de hidrocarburo alifático que tiene de 1 a 18 átomos de carbono.

Se pueden emplear también como disolvente de extracción sales de amonio cuaternario representadas por la fórmula siguiente:



5

en la cual R^5 , R^6 y R^7 son como se ha definido arriba, R^8 es un resto de hidrocarburo alifático que tiene de 1 a 15 átomos de carbono, e Y^- designa un anión.

10 Ejemplos específicos de los disolventes de extracción de este tipo incluyen tricaprilamina, di-n-decilamina, tri-iso-octilamina, sulfato de di-n-decila-

15 Estos disolventes orgánicos se pueden utilizar aisladamente o en mezclas de dos o más de ellos. Dichos disolventes se pueden utilizar en el estado diluido con otro disolvente orgánico inerte tal como keroseno u otro disolvente hidrocarburado. En el caso de disolventes de extracción de los tipos (3) y (4) se prefiere que los mismos se utilicen en forma disuelta en un diluyente orgánico tal como un disolvente hidrocarbura-

20 do.

En esta invención, se prefiere el empleo de alcoholes alifáticos, especialmente n-butanol. Aun cuando se desea que estos disolventes se utilicen en el es-

25



tado sustancialmente anhidro, es permisible que esté presente agua en el disolvente orgánico en una cantidad que satisfaga el requisito arriba indicado del valor B.

5 La extracción se puede realizar continuamente o por cargas. Es también posible llevar a cabo la extracción en la modalidad de etapas múltiples empleando una serie de aparatos de extracción unitaria del tipo de cargas.

10 En esta invención se puede utilizar cualquier aparato de extracción conocido en el que la extracción se realice en sistema cerrado a fin de impedir la evaporación y el escape del disolvente. Por ejemplo, se pueden emplear aparatos de extracción sólido-líquido del tipo de lecho fijo o de lecho móvil, provistos de una
15 capa compactada, o del tipo de cesto o de hélice.

Las condiciones de la extracción pueden variar considerablemente dependiendo del medio de extracción empleado y del método de extracción. Es natural que el
20 producto sólido de la reacción deba ponerse en contacto con un disolvente de extracción a una temperatura inferior a la temperatura de gasificación del disolvente, y en algunos disolventes tienen lugar esterificación, descomposición u otras reacciones secundarias. Por esta razón, las condiciones de temperatura y presión deberían
25 seleccionarse teniendo en cuenta los aspectos que ante-



ceden. Por regla general, se prefiere llevar a cabo la extracción del componente de ácido fosfórico del producto sólido de la reacción a una temperatura comprendida entre la temperatura ambiente y 150°C, en especial entre la temperatura ambiente y 100°C, a la presión atmosférica o a una presión ligeramente elevada.

De acuerdo con el procedimiento de esta invención, poniendo en contacto un producto sólido de reacción roca fosfática-ácido sulfúrico que tenga un índice de transferencia E comprendido entre 0,8 y 3,2 con un disolvente de extracción orgánico tal como los que se han mencionado arriba, es posible transferir el componente de ácido fosfórico contenido en el producto de la reacción a la fase del disolvente orgánico con una concentración elevada y con una proporción de recuperación alta. Adicionalmente, la incorporación de impurezas contenidas en la roca fosfática (fosfato mineral) tales como componentes de flúor, hierro y aluminio se puede reducir, y el componente de ácido fosfórico se puede recuperar eficazmente. En virtud del empleo de un producto de reacción sólido que tenga un valor E comprendido dentro del intervalo arriba mencionado, en el procedimiento de esta invención se puede recuperar el componente de ácido fosfórico con un ritmo de fabricación mucho mayor que en el procedimiento convencional de las escorias.



Una de las grandes ventajas alcanzadas por el procedimiento de esta invención consiste en que el ácido fosfórico extraído se puede separar con gran facilidad del yeso formado como subproducto. Más específicamente, puesto que se utiliza un disolvente orgánico tal como n-butanol como disolvente para la extracción del ácido fosfórico, la tendencia de los gránulos del producto sólido de la reacción roca fosfática-ácido sulfúrico a desintegrarse durante la etapa de extracción se puede reducir notablemente en comparación con el caso en que se utiliza agua como medio de extracción.

Aun cuando se emplee un producto sólido de la reacción roca fosfática-ácido sulfúrico que tenga forma de polvo o forma granular de un tamaño de partícula muy pequeño, y se desintegre con anterioridad a la operación de extracción, como el disolvente orgánico utilizado en esta invención tiene una tensión superficial mucho menor que el agua, la separación del extracto de ácido fosfórico del yeso formado como subproducto se puede realizar con gran facilidad. De hecho, en el procedimiento de esta invención, la separación por filtración del extracto de ácido fosfórico del yeso formado como subproducto se puede realizar a una velocidad de 2 a 10 veces mayor que en los procedimientos de extracción convencionales. Así, en esta invención se puede llevar a cabo fácil-



mente la separación del yeso formado como subproducto sin emplear operaciones complicadas o aparatos particulares.

5 Puede adoptarse cualquier método conocido para separar del disolvente el componente de ácido fosfórico extraído. Por ejemplo, puede utilizarse un método que comprende someter la fase de disolvente orgánico que contiene el componente de ácido fosfórico a destilación, un método que comprende reextraer el componente
10 de ácido fosfórico de la fase de disolvente orgánico con empleo de agua, y un método que comprende extraer selectivamente el disolvente orgánico utilizado para la extracción de la fase del disolvente orgánico recuperado con el empleo de un hidrocarburo tal como hexano,
15 benceno, tolueno, xileno, propano y butano (Publicación de Patente Japonesa Núm. 28005/68) o un hidrocarburo halogenado tal como dicloruro de etileno, tricloroetileno y metil-cloroformo (Publicación de Patente Japonesa Núm. 15462/72), para separar así el componente de ácido fosfórico del disolvente orgánico. El disolvente orgánico
20 extraído selectivamente con tal hidrocarburo o hidrocarburo halogenado se puede separar de este hidrocarburo o hidrocarburo halogenado por un método conocido. El disolvente de extracción orgánico así recuperado se puede
25 recircular a la etapa de extracción y puede utilizarse



repetidas veces como medio de extracción.

En esta invención, como el índice de transferencia B se mantiene dentro de un intervalo de 0,8 a 3,2 en el producto sólido de la reacción roca fosfática-ácido sulfúrico a extraer, el extracto de ácido fosfórico se puede recuperar en el estado que no contiene sustancialmente agua libre, o si contiene agua libre, la cantidad es extremadamente pequeña. De acuerdo con ello, cuando el extracto se somete a, por ejemplo, destilación a presión reducida, el componente de ácido fosfórico así como el disolvente de extracción orgánico se pueden recuperar en estado sustancialmente anhidro con una proporción de recuperación muy alta.

Cuando el ácido fosfórico así obtenido se trata con un adsorbente tal como carbón activo, las impurezas orgánicas contenidas en aquél (impurezas orgánicas contenidas en la roca fosfática de partida y componentes orgánicos incorporados durante la etapa de extracción) se adsorben sobre el adsorbente y se separan del ácido fosfórico. Así, en esta invención es posible recuperar ácido fosfórico exento de impurezas inorgánicas o impurezas orgánicas. En resumen, de esta manera se puede recuperar ácido fosfórico que tiene mayores pureza y concentración que los ácidos fosfóricos recuperados por los procedimientos húmedos convencionales, con una eficiencia de extracción alta en una escala industrial.



En el caso de que quede ácido fosfórico en el residuo de la extracción y sea necesario recuperar tal ácido fosfórico residual, el residuo se trata con ácido sulfúrico para transferir el ácido fosfórico residual al ácido sulfúrico, y el líquido ácido resultante se utiliza para diluir el ácido sulfúrico destinado a reaccionar con la roca fosfática, o bien el líquido ácido se absorbe en la roca fosfática de partida y la roca se utiliza como material de partida como tal o después de secado si es preciso. De este modo, el componente de ácido fosfórico residual se puede recuperar eficazmente. Adicionalmente, si el residuo de extracción se trata con hidróxido de sodio o similares, el componente de ácido fosfórico se puede recuperar en forma de solución, es decir, como filtrado, mientras que los óxidos de metales tales como el hierro quedan en el residuo en forma de hidróxidos.

Cuando el residuo del cual se ha separado el componente de ácido fosfórico de la manera que antecede se tritura en ácido sulfúrico diluido y se envejece por calentamiento, se puede convertir en un producto valioso, esto es yeso dihidratado.



Ventajas de esta invención

Una de las grandes ventajas sobre los procedimientos convencionales para la preparación de ácido fosfórico puro que comprenden someter ácido fosfórico bruto y un disolvente orgánico a la extracción líquido-líquido consiste en que la eficiencia de recuperación expresada por la fórmula siguiente puede mejorarse notablemente:

$$\text{Eficiencia de recuperación} = \frac{\text{TP}}{(\text{AS} + \text{WT})/\text{RT}} = \text{TP} \times \text{CP}$$

en la cual TP indica la relación (%) de P_2O_5 transferido a la fase de disolvente orgánico, AS designa la cantidad utilizada del disolvente orgánico, WT representa la cantidad de agua transferida a la fase de disolvente orgánico, y RT indica la concentración (proporción en peso) de P_2O_5 en la fase de disolvente orgánico.

La fórmula arriba indicada de la eficiencia de recuperación se dedujo sobre la base del concepto de que la eficiencia de recuperación del ácido fosfórico es mayor a medida que se hace mayor la proporción de



P_2O_5 transferida a la fase orgánica por una sola operación de extracción, a medida que la cantidad del disolvente utilizado por unidad de peso del P_2O_5 recuperado es más pequeña, o a medida que la cantidad de agua transferida a la fase del disolvente orgánico por unidad de peso del P_2O_5 recuperado es más pequeña.

En los procedimientos de extracción líquido-líquido convencionales, si se intenta transferir P_2O_5 contenido en el ácido fosfórico bruto a la fase del disolvente orgánico con una proporción alta, es necesario emplear el disolvente orgánico en una gran cantidad, y por tanto, la concentración de P_2O_5 en la fase del disolvente orgánico recuperada debería ser naturalmente baja.

Si la extracción líquido-líquido se lleva a cabo en los procedimientos convencionales en condiciones tales que se acrecienta la concentración de P_2O_5 en la fase del disolvente orgánico, a consecuencia de la proporción de distribución o coeficiente de reparto del P_2O_5 en la fase del disolvente orgánico y en la fase de agua, no puede evitarse una reducción de la proporción de transferencia del P_2O_5 a la fase del disolvente orgánico. Además, en todos los casos, es inevitable la transferencia de agua a la fase del disolvente orgánico. De acuerdo con ello, en los procedimientos de



extracción líquido-líquido convencionales, existe un límite en la eficiencia de recuperación definida por la fórmula arriba indicada, y es muy difícil aumentar la eficiencia de recuperación más allá de este límite, ni aun cambiando las condiciones de extracción de diversos modos.

En contraste, en el procedimiento de esta invención, como el componente de P_2O_5 se transfiere directamente a una fase de disolvente orgánico desde un producto sólido de la reacción roca fosfática-ácido sulfúrico que se mantiene en estado granular, es decir, que la extracción sólido-líquido se conduce con empleo de un disolvente orgánico, se hace posible la extracción repetida del producto de la reacción con el disolvente orgánico y es posible mantener la concentración de P_2O_5 en un nivel alto en la fase del disolvente orgánico en tanto que se mantiene la proporción (%) de transferencia del P_2O_5 a la fase del disolvente orgánico en un nivel muy alto.

En el procedimiento de esta invención, empleando un producto de reacción que tenga un índice de transferencia de 0,8 a 3,2, se hace posible mantener la eficiencia de recuperación, como se muestra en el Ejemplo 2, en un nivel de al menos 5,6, preferiblemente al menos 6,5, aun cuando este valor varía en cierto grado depen-



diendo de las condiciones de la extracción. En el caso
de que un producto de reacción roca fosfática-ácido sul-
fúrico que tenga un índice de transferencia menor de
0,8 o mayor de 3,2 se extraiga con un disolvente orgá-
5 nico o que la extracción se lleve a cabo de acuerdo con
las técnicas de extracción líquido-líquido conocidas,
es imposible obtener una eficiencia de recuperación de
5,6 o mayor.

La relación arriba indicada se comprenderá
10 fácilmente con ayuda del dibujo que se adjunta. En el
dibujo que se adjunta, las abscisas indican el índice
de transferencia, y las ordenadas indican la eficiencia
de recuperación. La curva A se obtiene representando
gráficamente los resultados obtenidos en el Ejemplo 2,
15 y la línea B indica el límite superior de la eficiencia
de recuperación en el procedimiento de extracción líqui-
do-líquido convencional. Como se ve por la curva A, cuan-
do el índice de transferencia E se mantiene dentro de
un intervalo comprendido entre 0,8 y 3,2, se puede re-
20 recuperar ácido fosfórico puro con una eficiencia de re-
cuperación mucho mayor que en el procedimiento conven-
cional para la obtención de ácido fosfórico puro por la
extracción líquido-líquido.

Además, en esta invención, como la cantidad
25 de agua transferida a la fase del disolvente orgánico



es muy pequeña, puede obtenerse ácido fosfórico de concentración mucho mayor si el disolvente orgánico se separa de la fase del disolvente orgánico por destilación o medios análogos. Esta es otra gran ventaja de esta invención.

A continuación se describirá la invención con mayor detalle con referencia a los Ejemplos que siguen:

Ejemplo 1

10

Este Ejemplo ilustra una realización en la que se extrae y se recupera un componente de ácido fosfórico a partir de un producto sólido de la reacción roca fosfática-ácido sulfúrico con el empleo de alcohol n-butílico.

15

Como producto sólido de reacción de partida se utiliza un producto sólido de la reacción roca fosfática-ácido sulfúrico que tiene un índice de transferencia E de 2,21, preparado por el método siguiente.

20

Se selecciona como roca de partida una roca fosfática producida en Florida, y se pulveriza para dar partículas que tienen un tamaño de 50μ o inferior. Los valores de análisis de este polvo de roca fosfática son como se muestra en la Tabla 1.

25



TABLA 1

		<u>Contenido (% en peso)</u>
5	Agua	2,34
	P ₂ O ₅	31,22
	CaO	45,13
	MgO	0,31
	Fe ₂ O ₃	1,42
10	Al ₂ O ₃	0,88
	F	3,70
	SiO ₂	8,96

15 Se añaden 1,68 kg de ácido sulfúrico concen-
trado del 98% a 2 kg del polvo de roca fosfática arri-
ba indicado. Esta cantidad de ácido sulfúrico correspon-
de a 1 equivalente de H₂SO₄ basado en los componentes
básicos totales (CaO, MgO, Fe₂O₃, Al₂O₃, Na₂O, K₂O, etc.)
20 existentes en la roca fosfática (lo mismo se aplicará
más adelante en esta memoria). Cuando se agita la mez-
cla, se genera calor violentamente y tiene lugar forma-
ción de ampollas, lo que da como resultado la formación
de un producto sólido glutinoso de la reacción entre la
25 roca fosfática y el ácido sulfúrico. El producto de la



reacción se moldea para darle forma semejante a fideos que tienen un diámetro de aproximadamente 1,5 mm, y se trata térmicamente durante 1 hora en un secador mantenido a una temperatura comprendida entre 140 y 150°C.

5 La composición del producto de reacción sólido así obtenido es como se muestra en la Tabla 2.

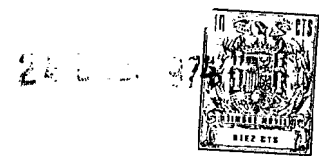
TABLA 2

10

	<u>Contenido (% en peso)</u>
	P ₂ O ₅ 18,23
	CaO 26,35
15	SO ₃ 40,04
	MgO 0,18
	Fe ₂ O ₃ 0,83
	Al ₂ O ₃ 0,51
	F 0,58
20	SiO ₂ 5,02

El índice de transferencia E de dicho producto se calcula de acuerdo con la fórmula arriba mencionada empleando los datos de análisis que se muestran en

25



la Tabla 2. Se encuentra que el índice de transferencia E del producto de reacción anterior es 2,21.

5 Un componente de ácido fosfórico se extrae y se recupera de este producto sólido de reacción que tiene un índice de transferencia E de 2,21 con el empleo de alcohol n-butílico deshidratado purificado, de la manera siguiente:

10 Se utiliza como aparato de extracción un extractor Soxhlet, y se lleva a cabo la extracción de tal manera que se mantenga el alcohol n-butílico a aproximadamente 80°C en una zona de extracción, y se recircula el alcohol n-butílico utilizado como disolvente a un ritmo de 1 ciclo cada 5 minutos. La extracción se continúa de esta manera durante 2 horas.

15 Una vez completada la extracción, el alcohol n-butílico que queda en el residuo de la extracción en estado adherido al mismo se recupera por calentamiento del residuo a presión reducida.

20 La mezcla líquida homogénea extraída y recuperada de alcohol n-butílico y ácido fosfórico se destila a presión reducida de acuerdo con procedimientos usuales, para recuperar así la mayor parte del alcohol n-butílico. Cuando el contenido del componente de ácido fosfórico es mayor que el de alcohol n-butílico en la
25 mezcla líquida residual, se somete ésta a destilación



con vapor de agua a presión reducida, para separar y recuperar así una mezcla de alcohol n-butílico y agua del componente de ácido fosfórico y recuperar una solución de ácido fosfórico exenta de alcohol n-butílico, en tanto
5 que se impide la posible esterificación del alcohol n-butílico.

La composición de los principales componentes del ácido fosfórico así recuperado es como se muestra en la Tabla 3.

10 El residuo que queda después de la separación del alcohol n-butílico, el cual está constituido principalmente por yeso, se analiza, obteniéndose los resultados que se muestran en la Tabla 3. Cuando la relación del componente de ácido fosfórico (P_2O_5) transferido desde
15 el producto sólido de la reacción al alcohol n-butílico se calcula a partir de estos valores de análisis y de los valores de análisis de CaO y P_2O_5 correspondientes a la roca fosfática de partida, se obtiene el valor que se muestra en la Tabla 3.

20 Adicionalmente, de acuerdo con la fórmula arriba mencionada de la relación de recuperación, se calcula el valor de la relación de recuperación a partir del contenido de P_2O_5 , alcohol n-butílico y agua en la mezcla líquida homogénea de alcohol n-butílico y ácido fosfórico
25 antes de la separación del alcohol n-butílico y a par-



tir del valor así obtenido de la coeficiencia de recuperación, para obtener el resultado que se muestra en la Tabla 3.

5

TABLA 3

10 Composición de los Componentes Principales (% en peso)
del Acido Fosfórico Recuperado

P_2O_5	CaO	$R_2O_3^*$	F
47,26	0,01	0,22	0,035

15

Composición de los Componentes Principales (% en peso)
del Residuo de Extracción

P_2O_5	CaO	SO_3
3,79	32,13	49,23

20

Proporción de Transferencia del Componente de Acido Fosfórico

83,0%

Eficiencia de Recuperación

25

7,32

Proporción de Recuperación Total de Alcohol n-Butílico

97,7%



$P_2O_3 = Fe_2O_3 + Al_2O_3$ (lo mismo se aplicará más adelante en esta memoria)

5 El residuo de la extracción se sumerge en ácido sulfúrico 2N y se calienta a una temperatura comprendida entre 80 y 90°C, se lava con agua y se seca. El producto secado se analiza para determinar los contenidos en P_2O_5 y CaO, y se calcula la relación de recuperación total de P_2O_5 basada en el componente P_2O_5 existente en la roca de partida. Los resultados se muestran en la Ta-
10 bla 4.

TABLA 4

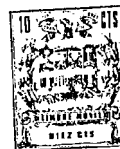
15 Composición de los Componentes Principales (% en peso)
del Producto Tratado del Residuo de Extracción

	CaO	P_2O_5	SO_3
20	37,81	0,46	58,15

Proporción de Recuperación Total del Acido Fosfórico

98,20%

25 A fines de comparación, líquidos de ácido fos-



fórico bruto que tienen una composición que se muestra en la Tabla 5, y que se preparan por el procedimiento húmedo convencional, se extraen con el empleo de alcohol n-butílico de acuerdo con la técnica de extracción líquido-líquido conocida, para transferir así el componente de ácido fosfórico a la fase del alcohol n-butílico. De la misma manera que se ha descrito arriba, se determinan los valores de análisis del ácido fosfórico recuperado, la proporción de transferencia del ácido fosfórico y la eficiencia de recuperación, para obtener los resultados que se muestran en la Tabla 5.

En la extracción líquido-líquido, la relación en peso del ácido fosfórico bruto al alcohol n-butílico se ajusta a 1 de acuerdo con la doctrina de la Publicación de Patente Japonesa Núm. 15462/72, y la temperatura de extracción se mantiene aproximadamente a 80°C, como en el caso de la extracción sólido-líquido arriba indicada.

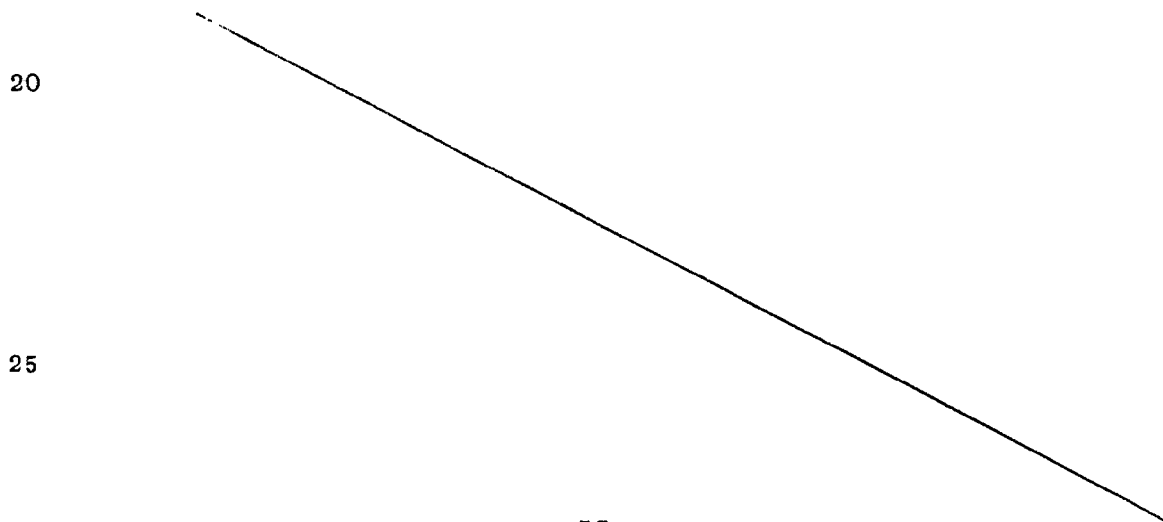




TABLA 5

	Operación Comparativa 1	Operación Comparativa 2	Operación Comparativa 3	Operación Comparativa 4
5	Composición (% en peso) del ácido fosfórico bruto			
	P ₂ O ₅	19,54	11,80	4,92
	R ₂ O ₃	0,93	0,56	0,24
10	CaO	1,21	0,73	0,305
	Composición (% en peso) del ácido fosfórico recuperado			
	P ₂ O ₅	15,28	9,51	3,98
15	R ₂ O ₃	0,21	0,10	0,06
	Proporción (%) de transferencia del ácido fosfórico			
		58,8	60,5	60,7
20	Eficiencia de recuperación	4,49	2,78	1,12

-54-14

TABLA 5

		<u>Operación Comparativa 1</u>	<u>Operaci Comparat 2</u>
5	Composición (% en peso) del ácido fosfórico bruto		
	P_2O_5	24,87	19,54
	R_2O_3	1,19	0,93
10	CaO	1,54	1,21
	Composición (% en peso) del ácido fosfórico recuperado		
	P_2O_5	19,08	15,28
15	R_2O_3	0,35	0,21
	Proporción (%) de transfe- rencia del ácido fosfórico	57,5	58,8
	Eficiencia de recuperación	5,58	4,49
20			
25			



<u>Operación</u> <u>Comparativa</u> <u>2</u>	<u>Operación</u> <u>Comparativa</u> <u>3</u>	<u>Operación</u> <u>Comparativa</u> <u>4</u>
19,54	11,80	4,92
0,93	0,56	0,24
1,21	0,73	0,305
15,28	9,51	3,98
0,21	0,10	0,06
58,8	60,5	60,7
4,49	2,78	1,12

-59- 1800



Si se comparan los resultados que se muestran en la Tabla 3 con los que se muestran en la Tabla 5, se comprenderá fácilmente que cuando se utiliza un producto de la reacción roca fosfática-ácido sulfúrico que tiene un índice de transferencia comprendido dentro del intervalo especificado en esta invención y se extrae directamente el componente de ácido fosfórico de este producto de reacción con el empleo de alcohol n-butílico, puede recuperarse el componente de ácido fosfórico con proporción de transferencia y concentración mucho mayores, es decir, con una eficiencia de recuperación muy superior, que en el método de extracción líquido-líquido convencional en el que el ácido fosfórico bruto se extrae con alcohol n-butílico.

Puede considerarse que la proporción de recuperación del ácido fosfórico se aumentará empleando una cantidad en exceso de ácido sulfúrico en la reacción entre la roca fosfática y el ácido sulfúrico. Sin embargo, el empleo de una cantidad excesiva de ácido sulfúrico da como resultado el fenómeno indeseable de que queda un cierto contenido de ácido sulfúrico en el ácido fosfórico recuperado, y debe tenerse en consideración el hecho de que se transfieren sales metálicas al ácido fosfórico junto con tal ácido sulfúrico.

En esta invención, como se deduce claramente



de la Tabla 4, el componente de ácido fosfórico no recuperado por el alcohol n-butílico sino que queda en el residuo de la extracción, se puede recuperar eficazmente tratando el residuo de la extracción con un ácido diluido de concentración baja. Adicionalmente, el ácido residual utilizado para este tratamiento puede ser utilizado convenientemente para diluir el ácido sulfúrico de partida, o bien puede absorberse dicho ácido residual en la roca fosfática de partida. Así, tal componente de ácido fosfórico residual se puede recuperar finalmente como ácido fosfórico puro, y por consiguiente, puede alcanzarse una alta proporción de recuperación del ácido fosfórico en esta invención.

En el caso de que el ácido fosfórico bruto se extraiga con alcohol n-butílico de acuerdo con la técnica de extracción líquido-líquido, el alcohol n-butílico recuperado contiene una cantidad considerable de agua. Por esta razón, si tal alcohol n-butílico se utiliza nuevamente para la extracción, se reduce la relación de transferencia del ácido fosfórico. De acuerdo con ello, se requieren etapas adicionales para separar el alcohol n-butílico del agua después de la destilación de la fase de alcohol n-butílico para separar el componente de ácido fosfórico.

A la vista de lo que antecede, se comprenderá



fácilmente que es muy ventajoso industrialmente extraer el componente de ácido fosfórico directamente de un producto sólido de la reacción roca fosfática-ácido sulfúrico de bajo contenido en agua con el empleo de un disolvente orgánico tal como el alcohol n-butílico.

Ejemplo 2

En este Ejemplo, con el fin de averiguar la influencia del índice de transferencia sobre la eficiencia de recuperación y la proporción de recuperación del ácido fosfórico, se extraen con alcohol n-butílico productos de la reacción roca fosfática-ácido sulfúrico que difieren en el índice de transferencia E.

Los productos de la reacción roca fosfática-ácido sulfúrico a utilizar como material de partida para la extracción se preparan por los métodos siguientes.

La misma roca fosfática producida en Florida que se utiliza en el Ejemplo 1 se muele de la misma manera que se ha descrito en el Ejemplo 1, y se utiliza el polvo resultante como roca de partida.

Método A

Con empleo de las mismas cantidades de la roca



fosfática y el ácido sulfúrico que en el Ejemplo 1, se prepara un producto sólido glutinoso de la reacción roca fosfática-ácido sulfúrico, de la misma manera que en el Ejemplo 1. Este producto de la reacción se moldea en gránulos que tienen un diámetro de aproximadamente 1,5 mm y se trata térmicamente en las condiciones de temperatura y tiempo que se indican en la Tabla 1 para obtener un producto sólido de la reacción roca fosfática-ácido sulfúrico a extraer.

10

Método B

Se añade 1 litro de agua a 2 kg de la roca fosfática en polvo, y la suspensión espesa resultante se mezcla con ácido sulfúrico del 98% en una cantidad de 1,0 equivalentes basada en los componentes básicos totales contenidos en la suspensión espesa (aproximadamente 1,1 equivalentes basados en el componente de calcio existente en la roca fosfática (fosfato mineral)), a saber, 1,68 kg de ácido sulfúrico del 98%. La mezcla resultante se mezcla y se hace reaccionar para obtener un producto de reacción pastoso. El producto pastoso se somete a un tratamiento previo durante 30 minutos en un secador mantenido a 120°C, y se moldea luego en gránulos que tienen un diámetro de aproximadamente 1,5 mm. Después de ello, el

15

20

25



producto granular se trata térmicamente en las condiciones de temperatura y tiempo que se indican en la Tabla 6, para obtener un producto sólido de la reacción roca fosfática-ácido sulfúrico a extraer.

5 Con respecto a cada uno de los productos sólidos de la reacción roca fosfática-ácido sulfúrico así obtenidos, el componente de ácido fosfórico se extrae con alcohol n-butílico deshidratado purificado con el empleo del mismo aparato de extracción que se ha utilizado en el Ejemplo 1 de la misma manera que en el Ejemplo 1, y se obtiene un residuo de extracción constituido principalmente por yeso.

10 En el caso del producto de reacción pastoso obtenido en el método B, la pasta se agita en el alcohol n-butílico a utilizar para la extracción, antes de cargarla en el extractor Soxhlet, y el producto granular resultante se carga en el extractor y se extrae de la misma manera que se ha descrito arriba.

15 Después de haber transcurrido la extracción durante 2 horas, la recuperación del alcohol n-butílico que ha quedado en el residuo de la extracción en estado adherido al mismo, y la del alcohol n-butílico a partir de la mezcla líquida homogénea recuperada de alcohol n-butílico y de ácido fosfórico se lleva a cabo de la misma manera que en el Ejemplo 1. Los valores de análisis



de los componentes principales de los ácidos fosfóricos recuperados son como se muestra en la Tabla 6.

5 Se analizan todos y cada uno de los residuos de la extracción, y se determina la proporción de transferencia del componente de ácido fosfórico basada en el P_2O_5 contenido en la roca de partida a partir de los valores de análisis de CaO y P_2O_5 , para obtener los resultados que se muestran en la Tabla 6.

10 Aun cuando el tiempo de extracción se limita a 2 horas en el Ejemplo 1, en este Ejemplo se recircula el alcohol n-butílico hasta que se extrae por completo el componente de ácido fosfórico extraíble. Se analizan los componentes principales del residuo de extracción obtenido en este caso, y se determina la relación de transferencia del ácido fosfórico basada en el componente P_2O_5 existente en la roca de partida, a partir de los valores de análisis de CaO y P_2O_5 para obtener los resultados que se muestran en la Tabla 6. El tiempo requerido para esta extracción completa se muestra también en la Tabla 6.

15

20

Adicionalmente, se calcula la eficiencia de recuperación a partir de los contenidos de P_2O_5 , alcohol n-butílico y agua en la mezcla líquida homogénea de alcohol n-butílico y ácido fosfórico antes de la separación del alcohol n-butílico, y a partir del valor calculado de la proporción de transferencia del ácido fosfórico, para obtener los resultados que se muestran en la Tabla 6.

25



TABLA 6

Método de reacción	Operación 1	Operación 2	Operación 3	Operación 4	Operación 5	Operación 6	Operación 7	Operación 8	Operación 9	Operación 10	Operación 11	
	A	A	A	A	B	B	B	B	B	B	B	
5	Condiciones del tratamiento térmico: temperatura (°C) tiempo (horas)	140 a 150 1,0	140 a 150 1,5	140 a 150 2,0	producto granulado	120 a 130 1,0	140 a 150 1,0	170 a 180 1,0	200 a 210 1,0	240 a 250 1,0		
10	Composición de los componentes principales del producto sólido de la reacción (% en peso):	CaO P ₂ O ₅ SO ₃ MgO Fe ₂ O ₃ Al ₂ O ₃ F SiO ₂	23,55 16,22 36,21 0,16 0,73 0,47 1,63 4,78	26,40 18,14 40,60 0,19 0,83 0,53 0,64 5,02	27,00 18,71 41,05 0,19 0,55 0,52 0,59 5,15	21,63 14,87 33,18 0,14 0,68 0,43 1,63 4,45	22,98 15,80 35,27 0,15 0,72 0,46 1,59 4,69	24,03 16,55 36,90 0,16 0,75 0,48 1,66 4,88	24,80 17,08 38,03 0,17 0,78 0,50 1,72 4,72	25,92 17,84 39,74 0,18 0,81 0,52 1,80 5,00	26,30 18,12 40,44 0,19 0,83 0,53 1,28 5,19	27,05 18,63 41,57 0,19 0,85 0,54 0,86 5,15
20	Indice de transferencia E	1,00	2,43	3,16	0,65	0,86	1,13	1,40	2,18	2,55	3,62	
25	Composición de los componentes principales del residuo de extracción obtenido después de una extracción de 2 horas (% en peso):	CaO P ₂ O ₅ SO ₃	35,57 2,97 54,40	32,13 4,11 48,50	34,72 6,32 53,22	31,20 7,47 47,52	33,81 2,57 51,65	33,02 3,23 50,58	33,12 3,53 50,70	34,55 4,03 52,85	33,03 5,18 50,68	28,95 13,47 44,60

- 61 -

TABLA 6

		<u>Opera- ción 1</u>	<u>Opera- ción 2</u>	<u>Opera- ción 3</u>	<u>Opera- ción 4</u>	<u>Opera- ción 5</u>
	Método de reacción	A	A	A	A	B
5	Condiciones del tratamiento termico: temperatura (°C)	produc- to glu- tinoso	140 a 150	140 a 150	140 a 150	produc- to pas- toso
	tiempo (horas)		1,0	1,5	2,0	
	Composición de los com- ponentes principales del producto sólido de la re- acción (% en peso):					
10	CaO	23,55	26,35	26,40	27,00	21,63
	P ₂ O ₅	16,22	18,23	18,14	18,71	14,87
	SO ₃	36,21	40,04	40,60	41,05	33,18
	MgO	0,16	0,18	0,19	0,19	0,14
	Fe ₂ O ₃	0,73	0,83	0,83	0,85	0,68
15	Al ₂ O ₃	0,47	0,51	0,53	0,52	0,43
	F	1,63	0,58	0,64	0,59	1,63
	SiO ₂	4,78	5,02	5,02	5,15	4,45
	Indice de transferencia E	1,00	2,11	2,43	3,16	0,65
20	Composición de los com- ponentes principales del residuo de extracción ob- tenido después de una ex- tracción de 2 horas (% en peso):					
	CaO	35,57	32,13	32,08	34,72	31,20
	P ₂ O ₅	2,97	3,79	4,11	6,32	7,47
25	SO ₃	54,40	49,23	48,50	53,22	47,92



LA 6

<u>Opera-</u> <u>ción 4</u>	<u>Opera-</u> <u>ción 5</u>	<u>Opera-</u> <u>ción 6</u>	<u>Opera-</u> <u>ción 7</u>	<u>Opera-</u> <u>ción 8</u>	<u>Opera-</u> <u>ción 9</u>	<u>Opera-</u> <u>ción 10</u>	<u>Opera-</u> <u>ción 11</u>
A	B	B	B	B	B	B	B
40 a	produc-	gránu-	120 a	140 a	170 a	200 a	240 a
50 =	to pas-	lo pre-	130	150	180	210	250
	toso	tratado					
2,0			1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
,00	21,63	22,98	24,03	24,80	25,92	26,30	27,05
,71	14,87	15,80	16,55	17,08	17,84	18,12	18,63
,05	33,18	35,27	36,90	38,03	39,74	40,44	41,57
,19	0,14	0,15	0,16	0,17	0,18	0,19	0,19
,85	0,68	0,72	0,75	0,78	0,81	0,83	0,85
,52	0,43	0,46	0,48	0,50	0,52	0,53	0,54
,59	1,63	1,59	1,66	1,72	1,80	1,28	0,86
,15	4,45	4,69	4,88	4,72	5,00	5,19	5,15
,16	0,65	0,86	1,13	1,40	2,18	2,55	3,62
,72	31,20	33,81	33,02	33,12	34,55	33,03	28,95
,32	7,47	2,97	3,23	3,53	4,03	5,18	13,47
,22	47,92	51,65	50,58	50,70	52,85	50,68	44,60



TABLA 6 (CONTINUACION)

	Opera- ción 1	Opera- ción 2	Opera- ción 3	Opera- ción 4	Opera- ción 5	Opera- ción 6	Opera- ción 7	Opera- ción 8	Opera- ción 9	Opera- ción 10	Opera- ción 11
5	Relación (%) de transfe- rencia del ácido fosfó- rico Composición de los com- ponentes principales del extracto recuperado obte- nido después de 2 horas de extracción (% en peso):	83,0	81,5	73,8	65,4	87,4	85,9	84,7	83,3	77,7	33,0
10	P ₂ O ₅	47,26	46,90	44,58	40,33	43,92	48,83	49,08	48,29	46,83	45,80
	CaO	0,01	0,01	0,01	0,82	0,44	0,10	0,03	0,01	0,01	0,01
	R ₂ O ₃	0,22	0,22	0,20	0,98	0,57	0,35	0,32	0,24	0,17	trazas
15	Eficiencia de recuperación	6,99	7,05	5,76	3,40	6,82	6,91	7,18	6,95	6,18	1,20
	Proporción (%) de trans- ferencia del ácido fosfó- rico después de la extrac- ción completa	83,0	82,5	80,3	65,4	87,4	85,9	84,7	84,0	79,7	62,1
20	Tiempo (horas) requerido para la extracción com- pleta	2,0	2,0	2,5	2,0	2,0	2,0	2,0	2,3	3,0	4,5

- 62 -

TABLA 6 (CONTINUACION)

		<u>Opera- ción 1</u>	<u>Opera- ción 2</u>	<u>Opera- ción 3</u>	<u>Opera- ción 4</u>	<u>Opera- ción 5</u>
5	Relación (%) de transfe- rencia del ácido fosfó- rico	88,0	83,0	81,5	73,8	65,4
	Composición de los com- ponentes principales del extracto recuperado obte- nido después de 2 horas de extracción (% en peso):					
10	P_2O_5	42,38	47,26	46,90	44,58	40,33
	CaO	0,07	0,01	0,01	0,01	0,82
	R_2O_3	0,39	0,22	0,22	0,20	0,98
	Eficiencia de recuperación	6,99	7,05	6,76	5,76	3,40
15	Proporción (%) de trans- ferencia del ácido fosfó- rico después de la extrac- ción completa	88,0	83,0	82,5	80,3	65,4
	Tiempo (horas) requerido para la extracción com- pleta	2,0	2,0	2,5	3,0	2,0
20						
25						



1)

<u>4</u>	<u>Operación 5</u>	<u>Operación 6</u>	<u>Operación 7</u>	<u>Operación 8</u>	<u>Operación 9</u>	<u>Operación 10</u>	<u>Operación 11</u>
8	65,4	87,4	85,9	84,7	83,3	77,7	33,0
58	40,33	43,92	48,83	49,08	48,29	46,83	45,80
01	0,82	0,44	0,10	0,03	0,01	0,01	0,01
20	0,98	0,57	0,35	0,32	0,24	0,17	trazas
76	3,40	6,82	6,91	7,18	6,95	6,18	1,20
3	65,4	87,4	85,9	84,7	84,0	79,7	62,1
	2,0	2,0	2,0	2,0	2,3	3,0	4,5



De los resultados que anteceden, se deduce que cuando el índice de transferencia es extremadamente pequeño, es decir, cuando el contenido de agua es grande, se reduce la proporción de transferencia del ácido fosfórico o la eficiencia de recuperación. Se considera que esto es debido a la solubilidad mutua en el sistema alcohol n-butílico-ácido fosfórico, como en el caso de la extracción líquido-líquido del ácido fosfórico bruto mencionada en el Ejemplo 1, donde o bien la proporción de transferencia o la eficiencia de recuperación se reducen con la disminución de la concentración de ácido fosfórico bruto.

Se ve también que, cuando el índice de transferencia es demasiado grande, se reduce la proporción de transferencia o la eficiencia de recuperación, y simultáneamente se reduce el ritmo de fabricación.

A la vista de lo que antecede, se comprenderá fácilmente que se pueden obtener resultados de extracción satisfactorios cuando el producto sólido de la reacción roca fosfática-ácido sulfúrico tiene un índice de transferencia comprendido dentro del intervalo de 0,8 a 3,2, preferiblemente entre 1,0 y 2,8.

25



Ejemplo 3

En este Ejemplo, se extrae el componente de ácido fosfórico de un producto sólido de la reacción roca fosfática-ácido sulfúrico con el empleo de diversos disolventes de extracción.

A) Se emplea el mismo producto de la reacción roca fosfática-ácido sulfúrico que tiene un índice de transferencia de 2,21, utilizado en el Ejemplo 1, como producto de reacción de partida que ha de someterse a la reacción.

Como disolventes de extracción, se emplean acetona, éter etílico, alcohol etílico y alcohol isobutílico.

Se emplea el mismo extractor Soxhlet utilizado en el Ejemplo 1 para la extracción, y se lleva a cabo la extracción de tal manera que se mantiene el disolvente de extracción a la temperatura que se indica en la Tabla 7 en la zona de extracción, y se recircula el disolvente a un ritmo de un ciclo cada 5 minutos. De este modo, se continúa la extracción durante 2 horas.

Una vez completada la extracción, se separa del residuo el disolvente que ha quedado en el residuo de la extracción en estado adherido al mismo, por calentamiento del residuo a presión reducida.

La mezcla líquida homogénea recuperada consti-



tuida por el disolvente y el ácido fosfórico extraído, se somete a destilación a presión reducida para separar y recuperar el disolvente y una solución de ácido fosfórico exenta de disolvente. Se analiza el residuo de la extracción compuesto principalmente de yeso, para determinar el contenido de sus componentes principales, y se calcula la proporción de transferencia del componente de ácido fosfórico basada en el P_2O_5 contenido en la roca de partida a partir de los valores de análisis de CaO y P_2O_5 encontrados en el residuo de la extracción. Los resultados se muestran en la Tabla 7.

Los contenidos de los componentes principales del ácido fosfórico recuperado son como se muestra en la Tabla 7. Se calcula también la eficiencia de recuperación a partir de los valores de análisis de P_2O_5 , agua y disolvente encontrados en la mezcla líquida homogénea constituida por disolvente y ácido fosfórico antes de la separación del disolvente y a partir de la proporción de transferencia del ácido fosfórico, obteniéndose los resultados que se muestran en la Tabla 7.



TABLA 7

	<u>Operación 1</u>	<u>Operación 2</u>	<u>Operación 3</u>	<u>Operación 4</u>
Disolvente	acetona	éter etílico	alcohol etílico	alcohol isobutílico
5	4,5 - 50	28 - 32	65 - 70	95 - 100
10	33,59	33,32	33,65	34,78
	7,86	8,34	5,15	4,38
	50,95	50,54	51,06	52,76
15	66,3	64,0	77,9	81,8
20	44,00	47,82	45,09	48,11
	0,005	0,01	0,01	0,01
	0,18	0,26	0,31	0,23
25	4,82	4,97	6,66	7,16

-66- Pri

TABLA 7

		<u>Operación 1</u>	<u>Operac:</u>
	Disolvente	acetona	éter et:
5	Temperatura de extracción (°C)	45 - 50	28 - :
	Composición (% en peso) de los componentes principales del residuo de extracción		
10	CaO	33,59	33,32
	P ₂ O ₅	7,86	8,34
	SO ₃	50,95	50,54
15	Proporción (%) de transferencia del ácido fosfórico	66,3	64,0
	Composición (% en peso) de los componentes principales en el ácido fosfórico recuperado		
20	P ₂ O ₅	44,00	47,82
	CaO	0,005	0,01
	R ₂ O ₃	0,18	0,26
25	Eficiencia de recuperación	4,82	4,97



<u>Operación 2</u>	<u>Operación 3</u>	<u>Operación 4</u>
éter etílico	alcohol etílico	alcohol isobutílico
28 - 32	65 - 70	95 - 100
33,32	33,65	34,78
8,34	5,15	4,38
50,54	51,06	52,76
64,0	77,9	81,8
47,82	45,09	48,11
0,01	0,01	0,01
0,26	0,31	0,23
4,97	6,66	7,16

- 60 - Mi



B) Se emplea el mismo producto sólido de la reacción roca fosfática-ácido sulfúrico de índice de transferencia 2,21 utilizado en el Ejemplo 1 como producto de reacción de partida a extraer.

5 Como disolvente de extracción se emplean alcohol n-butílico y fosfato de tri-n-butilo diluidos con queroseno a una concentración de 5% en volumen.

 Se emplea como extractor un recipiente provisto de un refrigerante de recirculación, y el producto sólido de la reacción se sumerge en el disolvente en dicho
10 recipiente. La mezcla se calienta durante 20 minutos a una temperatura que se indica en la Tabla 8 para efectuar la extracción. El disolvente se separa del producto sólido de la reacción por filtración, y el producto sólido
15 de la reacción recuperado se extrae de nuevo con disolvente de nuevo aporte de la misma manera que se ha mencionado arriba. Esta operación se repite seis veces.

 Una vez completada la extracción, el disolvente que ha quedado en estado adherido en el residuo de extracción compuesto predominantemente por yeso se separa
20 del residuo por calentamiento de éste a presión reducida.

 La mezcla líquida homogénea extraída y recuperada del disolvente y el ácido fosfórico se somete a destilación a presión reducida para separar y recuperar el
25 disolvente y una solución de ácido fosfórico exenta de



disolvente.

El residuo de la extracción, compuesto predominantemente por yeso, se analiza, y a partir de los valores de análisis para CaO y P_2O_5 se calcula la proporción de transferencia del componente de ácido fosfórico basada en el P_2O_5 contenido en la roca fosfática de partida para obtener los resultados que se muestran en la Tabla 8.

5

10

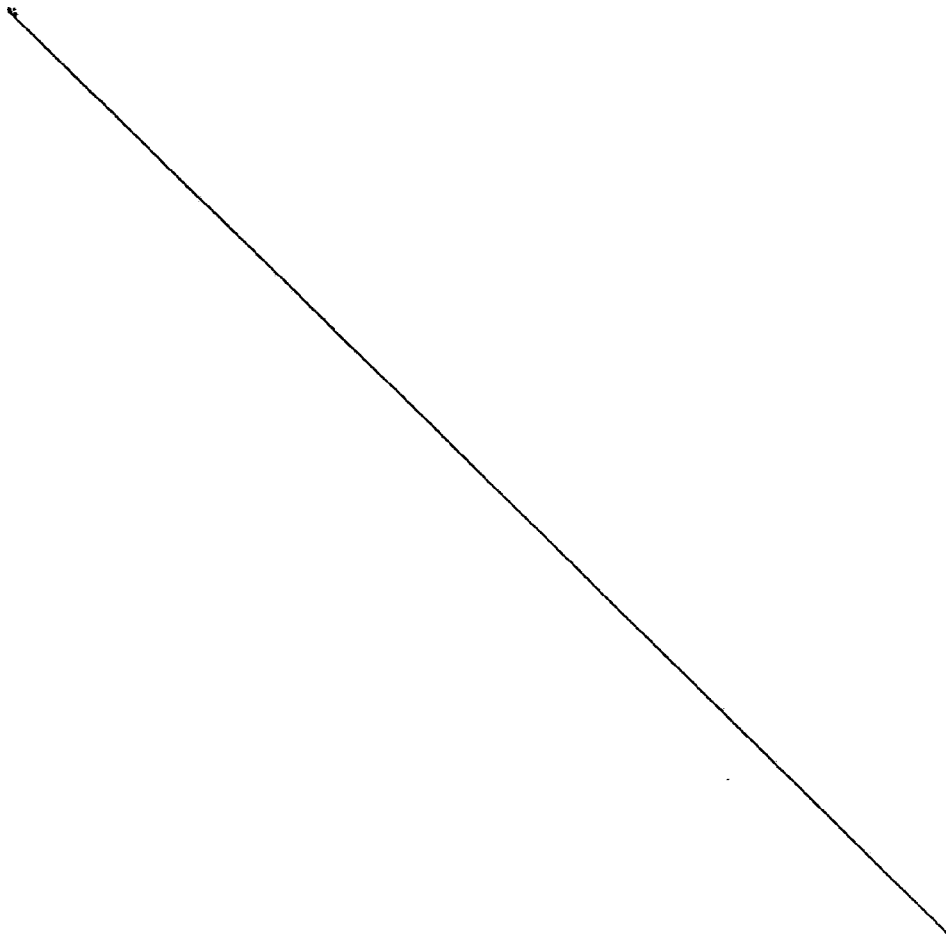




TABLA 8

		<u>Operación</u> <u>5</u>	<u>Operación</u> <u>6</u>
5	Disolvente	alcohol n-butílico	fosfato de tri-n-butilo
	Temperatura de extrac- ción (°C)	75 - 85	120 - 130
10	Composición (% en peso) de los componentes principales en el residuo de extracción:		
	CaO	34,46	33,88
	P ₂ O ₅	5,77	8,09
	SO ₃	52,27	51,39
15	Proporción de transferencia (%)	75,8	55,6
20	Composición (% en peso) de los componentes principales en el ácido fosfórico recu- perado:		
	P ₂ O ₅	47,63	49,25
	CaO	0,02	0,01
	R ₂ O ₅	0,33	0,17
25			



De los resultados que se muestran en las Tablas 7 y 8, se deducirá claramente que se pueden utilizar para la extracción diversos alcoholes, pudiendo extraerse el componente de ácido fosfórico directamente a partir de un producto sólido de la reacción roca fosfática-ácido sulfúrico.

Ejemplo 4

En este Ejemplo se ilustra otra realización de separación y recuperación del ácido fosfórico a partir de una mezcla líquida homogénea extraída de un disolvente y ácido fosfórico.

De la misma manera que en el Ejemplo 1, se prepara una mezcla líquida homogénea extraída de alcohol n-butílico y ácido fosfórico. De acuerdo con los procedimientos habituales siguientes, se separa el alcohol n-butílico de la mezcla homogénea y se recupera una solución de ácido fosfórico exenta de alcohol n-butílico.

Se añade agua pura a la mezcla líquida homogénea de alcohol n-butílico y ácido fosfórico en tal cantidad que no se produzca separación de fases, A continuación, se incorpora a la mezcla líquida que contiene agua el mismo volumen de un hidrocarburo halogenado o de un hidrocarburo para extraer selectivamente el alcohol n-bu-



tílico en dicho hidrocarburo halogenado o hidrocarburo,
y se recupera una solución de ácido fosfórico.

5 La mezcla separada de alcohol n-butílico y el
hidrocarburo halogenado o hidrocarburo se separa en sus
componentes individuales por destilación o rectificación
si es necesario, de acuerdo con procedimientos usuales.
Los disolventes así recuperados se pueden utilizar repe-
tidas veces para la extracción.

10 En calidad de hidrocarburo halogenado a utili-
zar para la extracción selectiva arriba indicada, se
pueden mencionar, por ejemplo, dicloruro de etileno y
tricloroetileno, y en calidad de hidrocarburo se pueden
mencionar, por ejemplo, hexano, benceno, tolueno y xile-
no.

15 En este Ejemplo, se elige tricloroetileno co-
mo el hidrocarburo halogenado, y se selecciona el ben-
ceno como hidrocarburo.

20 La extracción selectiva arriba indicada del
alcohol n-butílico a partir de la mezcla líquida homogé-
nea de alcohol n-butílico y ácido fosfórico se lleva a
cabo de acuerdo con los procedimientos usuales arriba
mencionados, con empleo de tricloroetileno o benceno.
Se analiza el ácido fosfórico recuperado, obteniéndose
los resultados que se muestran en la Tabla 9.

25



TABLA 9

		<u>Operación 1</u>	<u>Operación 2</u>
5	Disolvente de la extracción por retroceso	tricloro- etileno	benceno
	Composición (% en peso) de los componentes principales en el ácido fosfórico recuperado:		
10	P_2O_5	42,44	39,90
	CaO	0,005	0,01
	R_2O_3	0,14	0,18
15	Proporción de recuperación del ácido fosfórico (%)	97,5	95,3

20 Observando los resultados que se muestran en la Tabla 9, se comprenderá fácilmente que, en el procedimiento de esta invención, se puede recuperar el componente de ácido fosfórico a partir de un disolvente que contiene ácido fosfórico extraído de acuerdo con la técnica convencional de extracción por retroceso, lo cual es totalmente evidente para los expertos en la técnica.

25



Ejemplo 5

5 En este Ejemplo, la roca fosfática de partida se somete a diversos pretratamientos, y los productos de la reacción roca fosfática-ácido sulfúrico preparados a partir de estos productos tratados de la roca fosfática se extraen con alcohol n-butílico para recuperar el componente de ácido fosfórico.

10 Se preparan cinco productos de roca fosfática pretratados de acuerdo con los métodos siguientes:

15 A) Una roca fosfática producida en Makatea, que tiene una composición que se muestra en la Tabla 10, se carga en un molino de bolas del procedimiento húmedo. Se seleccionan bolas de alúmina que tienen un diámetro de aproximadamente 5 a aproximadamente 2 mm como medios de molienda, y se carga agua en el molino de bolas. Se lleva a cabo la molienda en húmedo de la roca fosfática durante 24 horas de acuerdo con los procedimientos de molienda en húmedo usuales. En el momento de completar

20 se esta operación de molienda, se observa la generación de flúor gaseoso libre en el molino de bolas. Por esta operación de molienda, la sílice cristalina contenida en la roca de partida resulta dividida de un modo suficientemente fino y se transforma en sílice amorfa. La

25 roca fosfática así molida se seca y se calcina a apro-



ximadamente 950°C durante 20 minutos para obtener una roca fosfática calcinada (a).

TABLA 10

5

Composición (% en peso) de la roca fosfática de partida

Producida en Makatea

	P_2O_5	37,14
10	CaO	53,43
	Fe_2O_3	0,34
	Al_2O_3	1,14
	Na_2O } K_2O }	0,54
15	F	5,12
	SiO_2	2,20

20

B) La roca fosfática molida y secada obtenida de acuerdo con el método A) arriba indicado, se mezcla con 3% en peso de cloruro cálcico ($CaCl_2 \cdot 2H_2O$), y la mezcla se calcina a aproximadamente 950°C durante 20 minutos para obtener una roca fosfática calcinada (b).

25

C) La roca fosfática molida y secada obtenida en el método A) arriba indicado se mezcla con 3% en peso de clo-



ruro de calcio ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) y 3% en peso de polvo de sílice amorfa, y la mezcla se calcina a aproximadamente 950°C durante 20 minutos para obtener una roca fosfática calcinada (6).

- 5 D) La misma roca fosfática producida en Florida que se utilizó en el Ejemplo 1 se somete a separación magnética para separar de la misma los componentes de hierro. Se encuentra que la roca fosfática resultante tiene la composición que se muestra en la Tabla 11. De la misma
- 10 manera que en el método A) anterior, esta roca fosfática se muele en húmedo y se seca. La roca fosfática secada se mezcla con 5% en peso de cloruro de calcio ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), y la mezcla se calcina a aproximadamente 950°C durante 20 minutos para obtener una roca fosfática
- 15 calcinada (d).



21. Enm

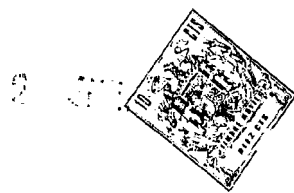
TABLA 11

Composición (% en peso) del producto desferrificado de
la roca fosfática producida en Florida

5	P_2O_5	33,64
	CaO	48,64
	Fe_2O_3	0,39
	Al_2O_3	0,94
10	Na_2O } K_2O }	0,52
	F	4,00
	SiO_2	8,65
15		

E) La roca fosfática desferrificada, molida y secada del método D) anterior se mezcla con 3% en peso de cloruro de sodio (NaCl), y la mezcla se calcina a aproximadamente 950°C durante 20 minutos para obtener una roca fosfática calcinada (e).

Cada una de las rocas fosfáticas (a) a (e) calcinadas se hace reaccionar con ácido sulfúrico de la misma manera que se ha descrito en el Ejemplo 1. Más específicamente, 2 kg del polvo de la roca fosfática calci-



nada se mezclan con ácido sulfúrico del 98% en una cantidad de 1 equivalente basada en los componentes básicos totales contenidos en la roca, y el producto sólido glutinoso de la reacción roca fosfática-ácido sulfúrico se moldea para darle una forma semejante a fideos y se trata térmicamente a una temperatura comprendida entre 140 y 150°C para obtener un producto de reacción sólido.

Las composiciones de los productos de la reacción sólidos así obtenidos se muestran en la Tabla 12.

De la misma manera que se ha descrito en el Ejemplo 1, se somete cada uno de los productos sólidos de la reacción al tratamiento de extracción con el empleo de alcohol n-butílico deshidratado y purificado.

Los resultados del análisis de los ácidos fosfóricos recuperados se muestran en la Tabla 12.

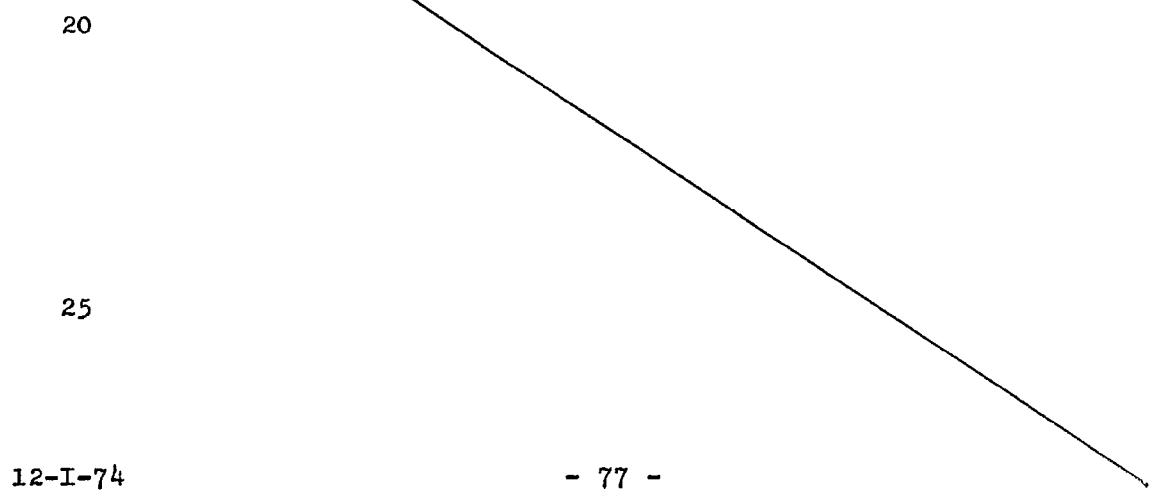


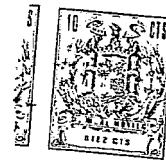


TABLA 12

	Operación 1 (a)	Operación 2 (b)	Operación 3 (c)	Operación 4 (d)	Operación 5 (e)
roca fosfática calcinada					
Composición (% en peso) de la fosfática calcinada:					
P ₂ O ₅	37,21	37,11	36,92	37,45	37,18
CaO	53,48	54,49	54,27	53,09	52,30
Fe ₂ O ₃	0,34	0,04	0,035	0,02	0,25
Al ₂ O ₃	1,15	0,83	0,75	0,88	0,94
Na ₂ O } K ₂ O }	0,55	0,55	0,55	0,58	0,64
F	4,82	4,73	3,83	3,53	3,91
SiO ₂	2,00	1,95	4,46	6,44	6,50
Composición(% en peso) del producto de la reacción roca fosfática-ácido sulfúrico:					
P ₂ O ₅	18,20	17,92	17,88	18,03	18,11
CaO	26,16	26,31	26,28	25,56	25,47
SO ₃	39,76	39,99	39,94	38,85	38,71
Na ₂ O } K ₂ O }	0,27	0,26	0,27	0,28	0,31
Fe ₂ O ₃	0,17	0,02	0,02	0,01	0,08
Al ₂ O ₃	0,57	0,42	0,38	0,44	0,52
F	1,21	1,18	0,96	0,88	0,98
SiO ₂	1,03	1,17	3,57	3,74	3,80
Índice de transferencia E del producto de la reacción roca fosfática-ácido sulfúrico:	1,44	1,41	1,67	1,48	1,52
Contenido (% en peso) del componente principal en el ácido fosfórico recuperado:					
P ₂ O ₅	40,25	48,57	47,89	48,33	48,08
Fe ₂ O ₃	0,04	trazas	trazas	trazas	0,01
Proporción (%) de transferencia del ácido fosfórico:	83,4	82,7	82,3	81,4	82,6

TABLA 12

	<u>Operación 1</u>	<u>Operación 2</u>
	(a)	(b)
Roca fosfática calcinada		
Composición (% en peso) de la fosfática calcinada:		
P_2O_5	37,21	37,15
CaO	53,48	54,49
Fe_2O_3	0,34	0,01
Al_2O_3	1,15	0,82
Na_2O } K_2O }	0,55	0,55
F	4,82	4,75
SiO_2	2,00	1,95
Composición(% en peso) del producto de la reacción roca fosfática-ácido sulfúrico:		
P_2O_5	18,20	17,9
CaO	26,16	26,3
SO_3	39,76	39,9
Na_2O } K_2O }	0,27	0,2
Fe_2O_3	0,17	0,0
Al_2O_3	0,57	0,1
F	1,21	1,1
SiO_2	1,03	1,1
Indice de transferencia E del producto de la reacción roca fosfática-ácido sulfúrico:	1,44	1,1
Contenido (% en peso) del componente principal en el ácido fosfórico recuperado:		
P_2O_5	48,25	48,5
Fe_2O_3	0,04	tra:
Proporción (%) de transferencia del ácido fosfórico:	83,4	82,7



<u>Operación 2</u>	<u>Operación 3</u>	<u>Operación 4</u>	<u>Operación 5</u>
(b)	(c)	(d)	(e)
37,11	36,92	37,45	37,18
54,49	54,27	53,09	52,30
0,04	0,035	0,02	0,25
0,83	0,75	0,88	0,94
0,55	0,55	0,58	0,64
4,73	3,83	3,53	3,91
1,95	4,46	6,44	6,50
17,92	17,88	18,03	18,11
26,31	26,28	25,56	25,47
39,99	39,94	38,85	38,71
0,26	0,27	0,28	0,31
0,02	0,02	0,01	0,08
0,42	0,38	0,44	0,52
1,18	0,96	0,88	0,98
1,17	3,57	3,74	3,80
1,41	1,67	1,48	1,52
48,57	47,89	48,33	48,08
trazas	trazas	trazas	0,01
82,7	82,3	81,4	82,6



Del examen de los resultados que se muestran en la Tabla 12, se ve que, aun cuando la roca fosfática de partida se someta a diversos tratamientos previos, se puede recuperar ácido fosfórico de una concentración elevada con una proporción de recuperación elevada de acuerdo con el procedimiento de esta invención. Adicionalmente, cuando se emplea la roca fosfática tratada térmicamente, las impurezas orgánicas se eliminan sustancialmente en la etapa de calcinación, y por consiguiente el ácido fosfórico recuperado es incoloro y transparente. Además, cuando se mezcla la roca fosfática de partida con un haluro o sílice y se calcina después, se puede obtener ácido fosfórico sustancialmente exento de impurezas, tales como componentes de hierro, con una concentración elevada y con una alta proporción de recuperación.

Esta solicitud que corresponde a la presentada en Japón, el 25 de Noviembre de 1972, bajo el N° 118342/72, 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:

1.^a.- Un procedimiento para la preparación de ácido fosfórico que comprende mezclar roca fosfática (fosfato mineral) con ácido sulfúrico, moldear la mezcla en gránulos, secar si es necesario, la mezcla antes, después o durante la etapa de moldeo, para formar así un producto sólido granular de la reacción roca fosfática-ácido sulfúrico que tiene un índice de transferencia comprendido entre 0,8 y 3,2, estando definido dicho índice de transferencia por la fórmula siguiente:

$$E = \frac{[P_2O_5]}{100 - \{[CaO] + [SO_3] + [P_2O_5] + [F] + [M]\}}$$

en la cual $[P_2O_5]$ representa el porcentaje en peso de P_2O_5 contenido en el producto de la reacción roca fosfática-ácido sulfúrico, $[CaO]$ representa el porcentaje en peso de CaO contenido en dicho producto de reacción, $[SO_3]$ designa el porcentaje en peso de SO_3 contenido en dicho producto de la reacción, $[F]$ indica el porcentaje en peso de F contenido en dicho producto de la reacción, $[M]$ indica el porcentaje en peso de la suma de Al_2O_3 , SiO_2 , Fe_2O_3 y MgO , y E designa el índice de transferencia, y



extraer selectivamente el componente de ácido fosfórico de dicho producto sólido granular de la reacción con el empleo de un disolvente orgánico.

5 2ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª, en el que antes del mezclado de la roca fosfática con el ácido sulfúrico, se mezcla la roca fosfática con al menos 0,2% en peso, basado en la roca fosfática, de un haluro de un metal alcalino, metal alcalinotérreo, aluminio o zinc, si es necesario junto con al
10 menos 0,2% en peso, basado en la roca fosfática, de una sílice o silicato amorfos, y la mezcla se calcina a una temperatura de 300 a 1100°C.

15 3ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª, en el que antes del mezclado de la roca fosfática con el ácido sulfúrico, la roca fosfática se muele en húmedo de tal modo que el tamaño de partícula se reduce por debajo de 50 y el componente de silicato contenido en la roca fosfática se hace sustancialmente amorfo, la roca fosfática molida en húmedo se mezcla con
20 lo menos 0,2% en peso, basado en la roca fosfática, de un haluro de un metal alcalino, metal alcalinotérreo, aluminio o zinc, y la mezcla resultante se calcina a una temperatura de 300 a 1100°C.

25 4ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª, en el que la cantidad de ácido sulfúri-



co a mezclar con la roca fosfática es de 0,90 a 1,15 equivalentes basada en los componentes básicos totales contenidos en la roca fosfática.

5 5ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª, en el que el mezclado de la roca fosfática y el ácido sulfúrico se lleva a cabo a una temperatura de 20 a 200°C durante 10 a 120 minutos.

10 6ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª, en el que el mezclado de la roca fosfática y el ácido sulfúrico se lleva a cabo de tal modo que la concentración de la roca fosfática C en la suspensión espesa resultante, que se define por la fórmula siguiente, está comprendida dentro de un intervalo de 0,34 a 0,53:

15

$$C = \frac{(\text{peso de roca fosfática})}{(\text{peso de roca fosfática}) + (\text{peso de ácido sulfúrico}) + (\text{peso de agua})}$$

20 7ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª, en el que la mezcla roca fosfática-ácido sulfúrico se seca a una temperatura comprendida entre 80 y 300°C durante 10 a 240 minutos de tal modo que el índice de transferencia E del producto sólido final de la reacción roca fosfática-ácido sulfúrico esté comprendido dentro del intervalo arriba mencionado.

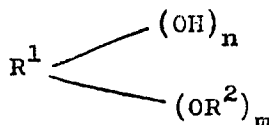
25



8ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7ª, en el que el índice de transferencia E del producto sólido de la reacción roca fosfática-ácido sulfúrico está comprendido dentro de un intervalo que va desde 1,0 a 2,8.

9ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª, en el que el disolvente orgánico es un alcohol alifático representado por la fórmula general siguiente:

10



en la cual n es un número comprendido entre 1 y 3, m es un número comprendido entre 0 y 1, R^1 representa un resto de hidrocarburo alifático que tiene de 2 a 8 átomos de carbono, que puede tener un átomo de oxígeno de tipo éter en la cadena carbonada, y R^2 representa un átomo de hidrógeno o un grupo alcohilo que tiene hasta 4 átomos de carbono.

20

10ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª, en el que el disolvente orgánico es n-butanol.

11ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª, en el que el disolvente orgánico es un

25



alcohol alifático que contiene agua.

12ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª, en el que la extracción del componente de ácido fosfórico con el disolvente orgánico se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre la temperatura ambiente y 150°C.

13ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª, en el que la solución del disolvente orgánico que contiene el componente de ácido fosfórico obtenido en la etapa de extracción se separa del producto sólido residual de la reacción roca fosfática-ácido sulfúrico, la solución del disolvente orgánico separada se somete a destilación, y el disolvente orgánico destilado se recircula a la etapa de extracción del componente de ácido fosfórico a partir de dicho producto sólido de la reacción roca fosfática-ácido sulfúrico.

14ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª, en el que el extracto del disolvente orgánico que contiene el componente de ácido fosfórico obtenido en la etapa de extracción se separa en el disolvente orgánico y el ácido fosfórico por medios conocidos.

15ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª, en el que el disolvente orgánico contenido en el residuo de extracción que queda después de



la extracción del componente de ácido fosfórico a partir de dicho producto sólido de la reacción roca fosfática-ácido sulfúrico se recupera por destilación.

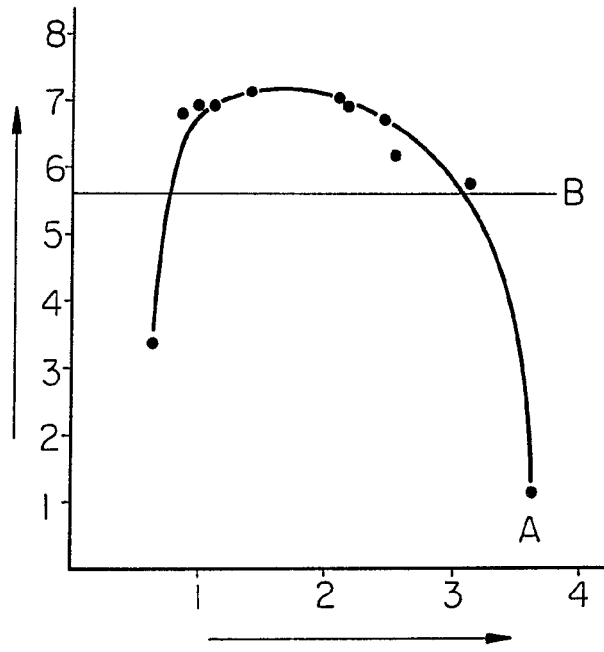
5 16º.- Un procedimiento para la preparación de ácido fosfórico.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en los dibujos que se acompañan y con los fines que se han especificado.

10 Esta Memoria consta de Ochenta y cinco hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,
P. A.

12-I-74



Handwritten signature or initials.