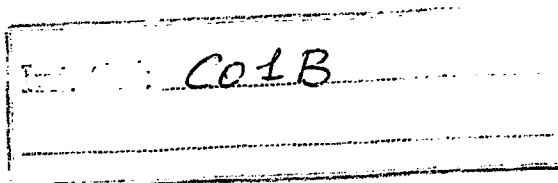


422744



Ref. V.343.738

DB. 30.640



P A T E N T E
D E
I N V E N C I O N

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PURIFICACIÓN DEL ACIDO FOSFORICO", a favor de la sociedad anónima belga SOCIETE DE PRAYON, residente en Prayon, Commune de Foret, Bélgica.

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

5. Este invento se refiere a un procedimiento para la purificación de ácido fosfórico obtenido por la acción del ácido sulfúrico sobre fosfatos naturales y comprende la extracción de dicho ácido fosfórico por medio de un disolvente que contenga éter, formando así una fase acuosa portadora de la mayor parte de las impurezas y una fase orgánica portadora del ácido fosfórico purificado, y la separación de dichas dos fases.

10. El ácido fosfórico preparado por acción del ácido sulfúrico sobre fosfatos naturales se obtiene normalmente a la salida del filtro que separa el yeso



422744

residual en forma de una solución impura que contiene de 30 a 35% de P_2O_5 . Este ácido es concentrado luego por evaporación en vacío hasta un contenido de P_2O_5 de 52 a 55% y puesto en el comercio en esta forma.

5. Un análisis típico de un ácido de esta índole es, por ejemplo, el siguiente:

	P_2O_5	52	%
	F	0,6	%
	SO_3	1,5	%
10.	Fe_2O_3	0,5	%
	Al_2O_3	0,6	%
	CaO	0,1	%

15. En procedimientos de este tipo conocidos hasta ahora (descritos, por ejemplo, en la patente norteamericana 3.318.661 y la patente belga 661.743), se utilizan, entre otros, el éter isopropílico como disolvente para extraer el P_2O_5 de un ácido fosfórico concentrado y para purificarlo.

20. La ventaja de este éter como disolvente reside en que su capacidad de solubilización para el ácido fosfórico es prácticamente nula por debajo de un umbral de concentración del orden de 45 % de P_2O_5 y es del 100 % para un ácido de más de 60 % de P_2O_5 . Por otra parte, tal disolvente tiene un coeficiente de temperatura negativo respecto a su capacidad de solubilización del P_2O_5 , o sea que a temperatura baja extrae netamente más P_2O_5 que a temperatura alta. El coeficiente de repartición de las impurezas entre la fase orgánica extraída y la fase ácida residual es muy favorable,

25.



en el sentido de que pocas impurezas pasan a la fase orgánica con el P_2O_5 , lo que es netamente menos que, por ejemplo, para un disolvente del tipo de los alcoholes de 5 ó 6 átomos de carbono.

5. Resulta pues posible extraer en frío con este disolvente cantidades notables de P_2O_5 contenidas en un ácido de concentración suficiente y retirar el P_2O_5 de la fase compleja formada, por simple elevación de temperatura de esta última, combinada eventualmente
10. con una débil adición de agua. De este modo se reextrae el ácido fosfórico en concentración elevada por medio de una sola operación de puesta en contacto de la fase orgánica con la fase extraída. Además, dado que la solubilidad del éter es muy débil en el ácido extraído
15. y en el ácido residual y que su calor latente de vaporización es muy escaso, resulta más fácil y poco oneroso recuperar este disolvente por medios conocidos. Los procedimientos de extracción basados en la utilización de este disolvente son interesantes porque resul-
20. tan sencillos y económicos y dan, con pocos gastos, ácidos fosfóricos bien purificados y concentrados.

No obstante, estos procedimientos conocidos adolecen de inconvenientes no despreciables. Así, para obtener una extracción importante de P_2O_5 , exigen el

25. empleo de ácidos fosfóricos muy concentrados.

Por ejemplo, a partir de un ácido con 55% de P_2O_5 ya no será posible extraer, a 10°C, más del 72% de P_2O_5 . Habrá, pues, necesidad, para obtener una extracción más importante de P_2O_5 , de concentrar el



5. ácido más allá del 55%. Esto, sin embargo, constituye una condición muy onerosa, ya que en general la capacidad de producción de las instalaciones de concentración disminuye fuertemente si se quiere sobrepasar la concentración de 55 % de P_2O_5 .

10. Cabe señalar asimismo que los procedimientos conocidos a base del éter isopropílico se prestan muy poco, en términos generales, a la obtención de un ácido de pureza extremada y sirven sobre todo para una depuración preliminar.

15. La finalidad del invento que aquí se expone consiste fundamentalmente en remediar los inconvenientes citados antes, para lo cual se propone un disolvente de extracción que presenta propiedades distintas de las del éter isopropílico, sobre todo en el aspecto de la reextracción del ácido fosfórico de la fase orgánica.

20. El procedimiento según este invento consiste en extraer el ácido fosfórico con un disolvente mixto constituido fundamentalmente por 89.7% a 50% en volumen de un éter de 5 a 7 átomos de carbono y por 5% a 50% en volumen de uno, a lo menos, de los ésteres resultantes de la reacción de ácido fosfórico con alcoholes de 3 a 5 átomos de carbono.

25. Según una modalidad ventajosa de realización, se utiliza un disolvente mixto constituido por 95 : a 50 % en volumen de éter isopropílico y 5% a 50 % en volumen de fosfato de tributilo.

Según una modalidad preferida de realiza-



ción, el procedimiento según este invento consiste en efectuar dicha extracción por medio de dicho disolvente en contracorriente.

5. Otros detalles y particularidades de des-
prenden de la descripción que sigue, hecha a título no limitativo, de algunos ejemplos de realización del invento, con referencia a los dibujos adjuntos, que muestran curvas de solubilidad del P_2O_5 en gramos de P_2O_5 por litro de disolvente, a 10° C y respectivamente a 25° C.

10. Según el invento, el procedimiento para la purificación del ácido fosfórico consiste en extraer del ácido fosfórico el P_2O_5 mediante una mezcla de disolventes constituida por:

15. a) un disolvente del tipo del éter, simétrico o asimétrico, de 5 a 7 átomos de carbono, y en particular el éter isopropílico; este disolvente se utiliza en proporción de 50 a 95% en volumen respecto al volumen total, y preferentemente en
20. proporción de 80 a 95% respecto al volumen total; y
- b) un disolvente del tipo del éster total, obtenido a partir de ácido fosfórico y alcoholes de 3 o 4 átomos de carbono (en particular, fosfato de tributilo).

25. Esta extracción se realiza con ventaja a temperatura que puede variar entre 5 y 25° C.

Se ha comprobado, de acuerdo con el invento, que la adición del disolvente del tipo b) al disolvente del tipo a) cambia las características de solubilidad



del P_2O_5 en el disolvente mixto que así se obtiene.

Las dos figuras anexas 1 y 2 muestran curvas de solubilidad del P_2O_5 en función de la concentración del ácido fosfórico.

5. Las curvas de la figura 1 se refieren a 1.000 gramos de ácido de la concentración indicada en abscisa y 200 cm^3 de disolvente. La curva en la línea continua, que lleva la referencial, pertenece a un disolvente constituido por éter isopropílico únicamente. La curva de trazos mixtos, que lleva la referencia 2, pertenece a un disolvente constituido por 90 % de éter isopropílico y 10 % de fosfato de tributilo; y la curva de trazos, que lleva la referencia 3, pertenece a un disolvente que comprende 95 % de éter isopropílico y 5 % de fosfato de tributilo.
- 10.
- 15.

Las curvas representadas en la figura 2 son curvas de equilibrio entre 1.000 gramos de ácido y 200 cm^3 de disolvente, y ello a temperatura de 25°C.

- Las tres curvas, designadas respectivamente 1, 2 y 3, corresponden a las curvas de la misma referencia en la figura 1; es decir, se refieren a la misma composición de disolvente.
- 20.

- Estas curvas permiten comprobar que, con las concentraciones más bajas de P_2O_5 del ácido, la solubilidad del P_2O_5 en el disolvente mixto es tanto mayor cuanto más alto es el porcentaje en volumen del disolvente b); mientras que con las concentraciones fuertes, la solubilidad se mantiene próxima a la del disolvente del tipo a). En realidad, la curva de so-
- 25.



lubilidades en función de la concentración del ácido fosfórico se vuelve continua y no presenta ya el marcado umbral de solubilidad que es la característica de los disolventes del tipo a) cuando se utilizan solos como revelan las curvas designadas con la referencia 1.

5. Además, los ensayos permiten demostrar que el disolvente mixto puede ser puesto en equilibrio en gran volumen con el ácido fosfórico sin que aparezca una tercera fase. Se sabe, en efecto, que disolventes del tipo a), en presencia de ácidos fosfóricos de concentración determinada, extraen de estos ácidos el P_2O_5 hasta un umbral de concentración bien definido, formando una fase compleja de éter y ácido fosfórico, caracterizada por una relación ponderal constante de éter : ácido fosfórico. Cualquier exceso de disolvente que se añada sobre cierto índice de saturación, variable con la temperatura, sobrenada pues sobre la fase compleja y prácticamente ya no disuelve P_2O_5 . Mediante la adición del disolvente b), incluso en concurrencia de 5 % en volumen únicamente, sobre todo en el caso del fosfato de tributilo, dicho fenómeno de la tercera fase desaparece en el intervalo de las condiciones operatorias utilizadas. De esto resulta que es posible utilizar el disolvente mixto en mayor cantidad, expresada en volumen por volumen de ácido que se ha de extraer, sin que surja un exceso de disolvente en forma de una tercera fase que no participa ya en la extracción.

Este cambio inesperado de las caracterís-



5. ticas del disolvente a), causado por la adición del disolvente b) incluso en porcentajes tan débiles como el 5 % en volumen, trae consecuencias importantes cuando la mezcla mixta así obtenida se utiliza para la extracción del ácido fosfórico.

10. Así, la solubilidad progresiva del P_2O_5 en el disolvente mixto permite la extracción en contracorriente del ácido fosfórico mediante dicho disolvente mixto, en lugar de un solo contacto único, por ejemplo en una mezcladora, utilizable con los disolventes del tipo a) solos.

15. De este modo es posible, para un ácido de concentración dada y a temperatura dada, agotar el ácido residual hasta mucho más allá del umbral de concentración del disolvente a) y aumentar así en grado apreciable el porcentaje de extracción de P_2O_5 .

20. La circunstancia de poderse extraer con un volumen mayor de disolvente, tal como resulta ventajosamente posible mediante el procedimiento según este invento, permite disminuir en grado muy importante la extracción de las impurezas sin mermar en forma apreciable la cantidad de P_2O_5 extraído. Se ha podido comprobar, en efecto, que el índice de extracción de las impurezas que acompañan al P_2O_5 y que reaparecen en la fase orgánica varía como la concentración del P_2O_5 en el disolvente. Cuando el disolvente está muy cargado, o sea cuando la concentración de P_2O_5 es fuerte, la cantidad de impurezas arrastradas es importante. En cambio, cuando el disolvente está menos

25.



cargado, la cantidad de impurezas arrastradas, evaluada en relación a la cantidad de P_2O_5 extraído, disminuye sensiblemente. Así pues, el ácido extraído resulta más puro.

5. Es todavía muy importante señalar que, de manera completamente inesperada, se ha visto que, incluso a igualdad de volumen de disolvente, en el caso del par de disolventes éter isopropílico / fosfato de tributilo, el disolvente mixto es más selectivo que el éter isopropílico solo, o sea que extrae menos impurezas para una misma cantidad de P_2O_5 extraído.

15. Si se utiliza únicamente un disolvente del tipo a), se obtiene, con el ácido fosfórico, la formación de una fase compleja que causa la aparición del umbral descrito antes, representado en las figuras 1 y 2. Utilizando el disolvente mixto conforme a este invento, se suprime la fase llamada compleja, definida por una relación constante de disolvente : ácido fosfórico, lo mismo que el umbral de solubilidad del ácido fosfórico en el éter.

20. La supresión de esta fase compleja permite proceder ventajosamente al lavado de la fase orgánica de extracción por medio de agua, sin que se libere disolvente en exceso. En efecto, lavando con agua la fase compleja específica de los disolventes del tipo a) saturada en disolvente a), se libera, no solamente ácido fosfórico residual, más pesado que la fase compleja, sino también disolvente a), más ligero. Huelga decir que la presencia de las tres fases en forma si-



5. multánea durante el lavado de la fase compleja complica seriamente la operación de lavado, sobre todo cuando se actúa en contracorriente y en especial cuando se utiliza una instalación de tipo conocido, tal como la columna de pulsación y análogos, ya que se obtiene en la fase compleja, que es la fase continua de fondo, la formación de gotitas de disolvente a), que ascienden, y de gotitas de ácido fosfórico residual, que descienden,

10. Según el invento, el lavado de la fase orgánica tal como se ha descrito antes se realiza a temperatura de 5 a 25°C.

15. Cabe señalar, por último, que la circunstancia de poderse aumentar la cantidad de disolvente mixto más allá de los volúmenes generalmente utilizados cuando se emplea disolvente a) solo permite también obtener una fase orgánica menos cargada de P_2O_5 , o sea menos densa, menos viscosa y que, por consiguiente, se separa netamente con mayor rapidez durante la extracción y el lavado que en el caso de los procedimientos conocidos que utilizan el disolvente a) solo.

20. Esta ventaja compensa de sobras la incidencia del mayor caudal de disolvente acompañado de una dilución del ácido en éste respecto a los procedimientos conocidos que se han citado antes.

25. Se utilizan de preferencia de 3 a 8 volúmenes de disolvente mixto por volumen de ácido fosfórico que se ha de extraer.

Es evidente que la reextracción del ácido



5. fosfórico que ha pasado a la fase orgánica no puede realizarse mediante un simple calentamiento y la adición de una escasa cantidad de agua, como en los procedimientos conocidos que utilizan el disolvente a) solo. Esto se explica claramente por las curvas de solubilidad del disolvente mixto, representadas en las figuras adjuntas.

10. Según el invento, es posible reextraer el P_2O_5 en contracorriente de manera continua o por contactos múltiples y decantaciones. Estas técnicas ya son de sí conocidas, por lo que huelga examinarlas más detalladamente en la descripción de este invento.

15. Este modo de separar el P_2O_5 de la fase orgánica permite obtener un ácido de producción que se presenta en forma relativamente concentrada y con pureza muy satisfactoria. La temperatura utilizada para la reextracción es generalmente del orden de 20 a 50°C, y preferentemente de 25 a 45°C.

20. En conclusión, de lo aquí expuesto se deriva que la utilización del disolvente mixto aquí definido aumenta considerablemente la selectividad de la extracción en el aspecto de las impurezas corrientes y permite en consecuencia la obtención de un ácido fosfórico netamente más puro, con un rendimiento de extracción igual por lo menos al de los procedimientos conocidos.

25. Si esta extracción se realiza según la técnica conocida llamada "de contracorriente", que consiste en hacer el ácido fosfórico bruto, o sea



5. procedente del ataque del fosfato, por un aparato de extracción siguiendo un sentido y el disolvente mixto siguiendo el sentido contrario, se advierte que el rendimiento de la extracción de P_2O_5 se incrementa y que las impurezas en el ácido fosfórico resultante disminuyen fuertemente, en comparación con los procedimientos conocidos que se han mencionado antes.

10. También es posible, de acuerdo con el invento, hacer reaccionar el ácido fosfórico concentrado antes de la extracción con reactivos destinados a rebajar el contenido de sulfato o de flúor y que forman en el ácido un precipitado. Los reactivos que se utilizan generalmente son el Na_2CO_3 , el $NaOH$, el metasilicato sódico, el silicato, la sílice fósil, la sílice activa, el gel de sílice, el $Ca(OH)_2$, el $CaCO_3$, el CaO y el $Ba(OH)_2$.

15. Una característica del invento es que puede someterse a la extracción la suspensión así formada sin separación previa del sólido contenido.

20. Por lo tanto, en términos generales el procedimiento según este invento se aplica igualmente al tratamiento de un ácido fosfórico cargado de sólidos.

25. Para mejor ilustración del procedimiento según este invento, a continuación se exponen algunos ejemplos prácticos de ensayos efectuados con ácidos fosfóricos bien determinados.

Ejemplo 1

Se extrae a temperatura de $5^{\circ} C$, por medio de 8 volúmenes de un disolvente mixto constituido por



5 % de fosfato de tributilo y 95 % de éter isopropílico, 1 volumen de ácido fosfórico procedente de la reacción de ácido sulfúrico sobre ex-fosfato Kola.

5. El análisis de este ácido fosfórico no purificado muestra la composición siguiente:

P_2O_5	58,7 %
SO_3	2,2 %
Fe_2O_3	0,67 %
Al_2O_3	0,80 %

10. Después de la separación, la fase orgánica contiene 86 % en peso de P_2O_5 total y el ácido purificado reextraído, sin lavado previo, responde al análisis siguiente:

15.	P_2O_5	50 %
	SO_3	1,2 %
	Fe_2O_3	0,050 %

20. Utilizando el mismo ácido y 4 volúmenes del mismo disolvente, se obtiene 88 % de P_2O_5 extraído por la fase orgánica, el cual responde al análisis siguiente:

P_2O_5	50 %
SO_3	1,35 %
Fe_2O_3	0,10 %

25. Utilizando el mismo ácido y el éter isopropílico solo, a la misma temperatura y en proporción de 4 volúmenes por volumen de ácido (saturación en disolvente de la fase compleja), el ácido extraído contiene 88 % de P_2O_5 y da el análisis siguiente:

P_2O_5	50 %
----------	------



SO ₃	1,35 %
Fe ₂ O ₃	0,12 %

Ejemplo 2

5. Se extrae a temperatura de 10°C, por medio de un disolvente mixto constituido por una mezcla de 5 % de fosfato de tributilo y 95 % de éter isopropílico, 1 volumen de ácido fosfórico con 55 % de P₂O₅, procedente de fosfato natural de Kola. El índice de extracción es de 70,5 % de P₂O₅ y el ácido contenido en la fase orgánica aislada responde al análisis siguiente:
- 10.

P ₂ O ₅	50 %
SO ₃	1,20 %
Fe ₂ O ₃	0,030 %

15. A título comparativo, una extracción realizada en las mismas condiciones con éter isopropílico solo da los resultados siguientes:

- Indice de extracción: 71 % del P₂O₅ contenido y un ácido fosfórico en la fase orgánica que da en el análisis los resultados siguientes:
- 20.

P ₂ O ₅	50 %
SO ₃	1,55 %
Fe ₂ O ₃	0,062 %

Ejemplo 3

25. Se extrae, por medio de 4 volúmenes de disolvente que contiene 95 % de éter isopropílico y 5 % de fosfato de tributilo, 1 volumen de ácido fosfórico con 55% de P₂O₅, procedente de fosfatos natu-

422744



rales ex-Kola. La extracción se realiza a 10°C, con la técnica llamada "de contracorriente" y en tres contactos. Los resultados obtenidos son:

Índice de extracción de P_2O_5 : 81 %.

5.

La extracción realizada en las mismas condiciones, pero empleando como disolvente el éter isopropílico puro, da, con un solo contacto, un índice de extracción de 71% de P_2O_5 .

Ejemplo 4

10.

A temperatura de 5°C, se somete a extracción por medio de 4 volúmenes de disolvente constituido por 95% de éter isopropílico y 5 % de fosfato de tributilo 1 volumen de ácido fosfórico con 58% de P_2O_5 .

15.

Luego se lava en contracorriente y en dos contactos, por medio de 0,075 volúmenes de agua, la fase orgánica separada.

El índice de extracción de P_2O_5 obtenido en la fase orgánica lavada es de 85 %, y el contenido de hierro en un ácido fosfórico de reextracción con 50 % de P_2O_5 es inferior a 0,01 %.

20.

Ejemplo 5

25.

Se extrae a temperatura de 10°C, por medio de 4 volúmenes de un disolvente mixto constituido por 90 % de éter isopropílico y 10 % de fosfato de tributilo, 1 volumen de ácido fosfórico con 55 % de P_2O_5 , procedente de fosfatos naturales Ex-Kola y tratado previamente con 0,6 % de SiO_2 activo y 0,5 % de Na_2CO_3 (porcentaje en peso). Luego se lava la fase orgánica dos veces con 0,05 volúmenes de agua. La fase orgánica



así lavada da un ácido de reextracción que contiene 56 % de P_2O_5 total en forma de un ácido fosfórico puro cuyo análisis es:

5.	P_2O_5	50 %
	SO_3	0,3 %
	F	0,05 %
	Fe_2O_3	0,005 %
	Al_2O_3	0,004 %.

10. Se comprende que este invento no se limita a las modalidades de realización que se han descrito y que cabe considerar buen número de variantes sin salirse del ámbito de este invento. Así, por ejemplo, pueden ser igualmente convenientes otras composiciones mixtas de disolventes; por ejemplo, las constituidas por 15. éter y dos compuestos del tipo b).

== ... ==

N O T A

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patente luxemburguesa nº 66 958 de fecha 2 de Febrero de 1973.

20. 1. Procedimiento para la purificación del ácido fosfórico, obtenido por la acción de ácido sulfúrico sobre fosfatos naturales, que comprende la extracción de dicho ácido fosfórico por medio de un disolvente que contiene éter, formando así una fase acuosa en la que se halla 25. la mayor parte de las impurezas y una fase orgánica en la que se halla el ácido fosfórico purificado, y

Mc

422744



5. la separación de dichas fases; el procedimiento se caracteriza por extraerse el ácido fosfórico con un disolvente mixto constituido fundamentalmente por 95 % a 50 %, en volumen, de un éter con 5 a 7 átomos de carbono y ^{por} 5 % a 50 %, en volumen, de uno a lo menos de los ésteres resultantes de la reacción del ácido fosfórico con alcoholes de 3 a 5 átomos de carbono.
10. 2. Procedimiento según la reivindicación anterior, caracterizado por utilizarse de 95 % a 50 %, en volumen, de éter isopropílico y 5 % a 50 %, en volumen, de fosfato de tributilo.
15. 3. Procedimiento según una u otra de las reivindicaciones anteriores, caracterizado en que la extracción citada antes por medio del citado disolvente se efectúa en contracorriente.
20. 4. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado en que la extracción se efectúa a temperatura comprendida entre 5 y 25°C.
20. 5. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado en que la fase orgánica se lava en contracorriente por medio de agua.
25. 6. Procedimiento según la reivindicación anterior, caracterizado en que dicho lavado se efectúa a temperatura comprendida entre 5 y 25°C.

ME

422744



5. 7. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por procederse a una reextracción del ácido fosfórico de la fase orgánica en cuestión por medio de agua, en contracorriente.
8. Procedimiento según la reivindicación anterior, caracterizado en que la reextracción en contracorriente por medio de agua se realiza a temperatura comprendida entre 20 y 50°C.
10. 9. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por utilizarse de 3 a 5 volúmenes de disolvente mixto por volumen de ácido fosfórico que se ha de extraer,
15. 10. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por tratarse el ácido fosfórico, antes de su extracción en el citado disolvente mixto, por medio de reactivos destinados a rebajar el contenido de sulfato o de flúor y que forman en el ácido fosfórico un precipitado, y por someterse
20. luego el ácido fosfórico, que contiene dicho precipitado en forma de una suspensión, a extracción por medio del disolvente mixto, con lo que el precipitado aparece principalmente en la fase acuosa.
25. 11. Procedimiento para la purificación del ácido fosfórico.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 19 hojas foliadas y

M/E



escritas a máquina por una sola cara.

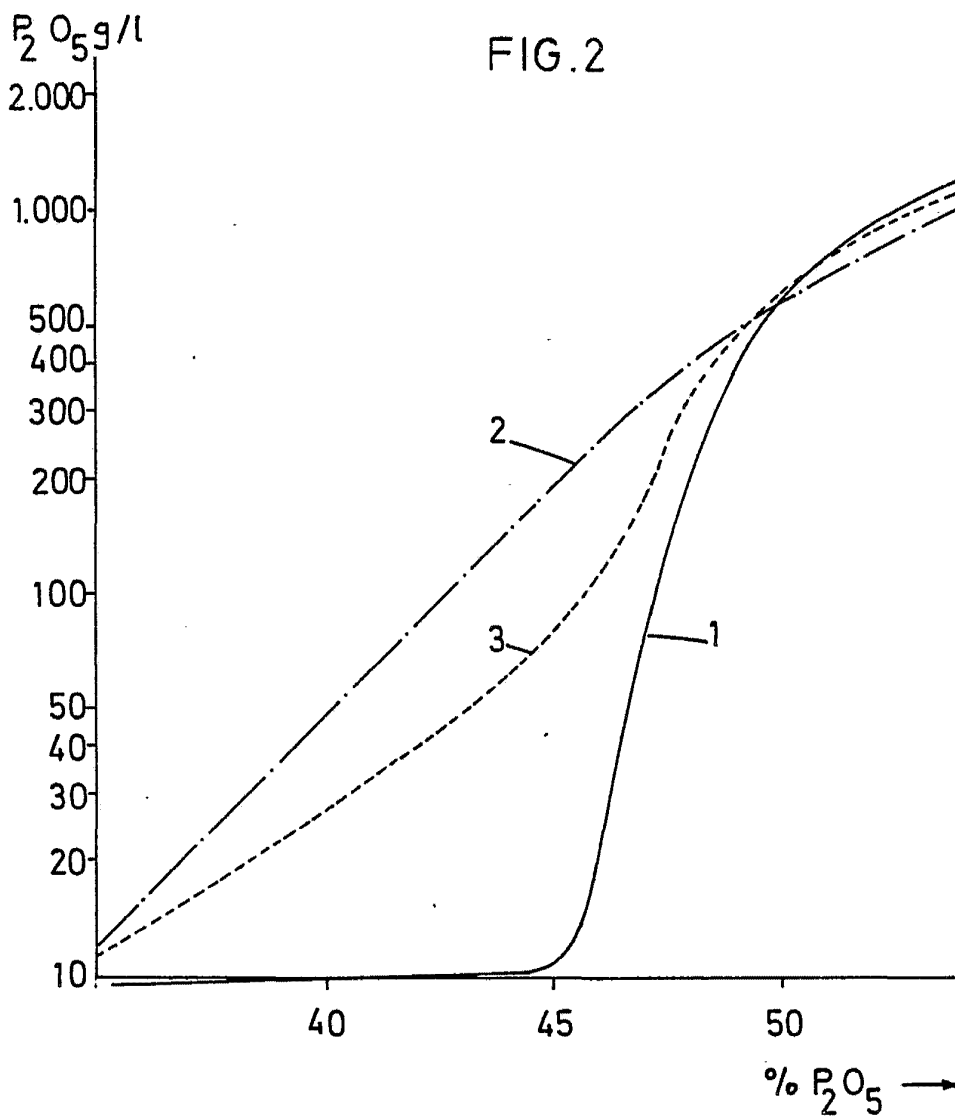
Madrid, a 30 Enero 1974

p.a.

ME

N. 343730 D.B. 30.640

42274



Madrid, a 30 ENE. 1974
p.a. JAIME

Firmado: JOSÉ L. MORA