

438274

PATENTE DE INVENCION

Ref. 10505.

Int. CIA CO/B.25/18; CO/B.25/32.

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO COMBINADO PARA LA PRODUCCION DE FOSFATO
DICALCICO DE CALIDAD ALIMENTARIA Y ACIDO FOSFORICO PU
RO, A PARTIR DE FOSFORITA.

Solicitante: ISRAEL CLEMICALS LTD., entidad israelí, residente
en Hakiryá, 8 Tet Str., Tel-Aviv, Israel.

La presente invención se relaciona con un proce-
dimiento mejorado para preparar fosfato dicálcico (denomi-
nado de aquí en adelante DCP) y para preparar ácido fosfóri-
co puro. El fosfato dicálcico obtenido está caracterizado
5 por un bajo contenido en fluor, siendo de utilidad como su-
plemento de alimentos para animales por lo que en el comer-

cio se le conoce como "DCP de calidad alimenticia".

Se conocen varios métodos que proporcionan DCP para fertilizantes y DCP de calidad alimenticia. Estos métodos se pueden dividir en dos grupos principales:

- 5 (a) Los métodos basados en la neutralización de ácido fosfórico por cal o carbonato cálcico, y
- (b) los métodos basados en la utilización de fosforita en donde en primer lugar la fosforita se ataca por un ácido mineral, tal como HCl o HNO₃ y, a continuación, el licor de disolución obtenido se neutraliza con cal o carbonato cálcico.
- 10

Los métodos incluidos en el grupo (b), con los cuales la presente invención guarda una relación íntima, son utilizados de un modo más extensivo puesto que se utiliza una materia prima barata, tal como fosforita, pero requieren operaciones de purificación en el licor de disolución, al objeto de obtener DCP de calidad alimenticia. En adición, en la separación de la materia insoluble del licor de disolución, surgen serios problemas que se traducen en una pérdida severa de P₂O₅. Con el fin de reducir las pérdidas de P₂O₅ durante la etapa de acidulación y separación de la materia insoluble, se han propuesto diversos medios. Sin embargo, hasta ahora todos los métodos conocidos, basados en la fosforita, han experimentado pérdidas de P₂O₅ durante las operaciones de acidulación y separación. Las pérdidas encontradas en la operación de aci-

15

20

25

dulación se debían al grado de solubilización de la fosforita. Para resolver estas pérdidas, se sugirió el empleo de un tiempo de reacción relativamente largo entre el ácido mineral y la fosforita. Por otra parte, en el caso de que las condiciones de reacción, tal como pH, concentración y temperatura, no sean elegidas de un modo adecuado, la separación del residuo no disuelto resulta muy lenta y hace muy difícil la separación de la masa de reacción.

En los últimos 20 años, se ha desarrollado el procedimiento para preparar ácido fosfórico mediante extracción con disolventes. Según este procedimiento, se acidula fosforita con HCl acuoso o HNO₃ acuoso y el ácido fosfórico se extrae del licor de disolución mediante un disolvente orgánico, permaneciendo las impurezas en la fase acuosa. El procedimiento está basado en la observación de que, en presencia de CaCl₂ ó Ca(NO₃)₂, el coeficiente de distribución de P₂O₅ entre una fase acuosa y una fase disolvente orgánica, se encuentra a favor, en un gran grado, del disolvente orgánico. El extracto disolvente que contiene ácido fosfórico se separa del rafinato acuoso y se vuelve a extraer en una fase acuosa mientras que el disolvente orgánico se recicla a la etapa de extracción. El ácido fosfórico puro producido por la extracción del disolvente se puede concentrar a H₃PO₄ al 80-95 % sin que se produzcan problemas tecnológicos, ahorrando así los costes de transporte. Esto constituye otra ventaja con respecto al ácido fosfórico obtenido por

un proceso por vía húmeda, común, además de su elevada pureza. Sin embargo, los últimos informes económicos muestran que el proceso es factiblemente atractivo particularmente cuando puede disponerse de ácido clorhídrico subproducto a bajo precio. De hecho existen muchos procedimientos que conducen a subproductos de ácido clorhídrico acuoso, pero normalmente la concentración del ácido clorhídrico es muy baja, del orden de 5 a 8 % en peso. En tales casos, es necesario concentrar previamente el ácido clorhídrico antes de su empleo y esto, desde luego, afecta a la posibilidad económica del uso del ácido clorhídrico para la preparación de ácido fosfórico por extracción con disolvente. Para la acidulación de fosforita (28 % P_2O_5), la concentración de ácido clorhídrico acuoso, adecuada para el proceso, se encuentra en un valor próximo al 22 % (en peso), en donde se obtiene un licor de disolución con aproximadamente 80-100 g/l P_2O_5 . Las soluciones acuosas de HCl más diluidas se traducirán en la obtención de licores de disolución con concentraciones inferiores de P_2O_5 , que causaran problemas en las etapas ulteriores de la producción de ácido fosfórico. Como ya se sabe, cuanto más baja sea la concentración de P_2O_5 en el licor de disolución, menor será el coeficiente de distribución del ión PO_4^{---} entre la fase disolvente y la fase acuosa.

El objeto de la presente invención consiste en proporcionar un procedimiento combinado para preparar DCP de

calidad alimentaria y ácido fosfórico puro, a partir de fosforita. Otro objeto de la presente invención consiste en proporcionar un procedimiento combinado para preparar DCP de calidad alimentaria y ácido fosfórico puro, sin realizar ninguna etapa previa de desfluoración para la preparación de DCP de calidad alimentaria.

Otro objeto aún de la presente invención es proporcionar un procedimiento combinado para preparar DCP de calidad alimentaria y ácido fosfórico puro, en donde se utiliza ácido clorhídrico acuoso, diluido, subproducto, para la separación de DCP, mejorando así la posibilidad económica de la preparación del ácido fosfórico por extracción con disolvente. Estos y otros objetos de la presente invención que serán evidentes a medida que avanza la descripción, son conseguidos por la presente invención.

La invención consiste en un procedimiento combinado para preparar DCP de calidad alimentaria y ácido fosfórico, a partir de fosforita, que comprende:

- (a) hacer reaccionar fosforita calcarea, pulverizada en exceso, con soluciones acuosas de un ácido mineral elegido entre ácido clorhídrico, ácido fosfórico y ácido nítrico, y que se caracteriza por el hecho de que la acidez libre (como se define en la memoria) del licor de disolución no excede del 60 %;
- (b) separar la solución clara de los sólidos;

- (c) precipitar el DCP de calidad alimentaria de la solución clara obtenida en la etapa (b), por adición de hidróxido cálcico, carbonato cálcico o mezclas de los mismos;
- 5 (d) hacer reaccionar los sólidos obtenidos en la etapa (b) con ácido clorhídrico, a una temperatura comprendida entre la ambiente y 120°C aproximadamente, para producir un acidulado que contiene ácido fosfórico;
- (e) separar el acidulado que contiene ácido fosfórico, obtenido en la etapa (d);
- 10 (f) extraer el acidulado separado en la etapa (e) con un disolvente orgánico miscible con ácido fosfórico e inmiscible con cloruro cálcico, seleccionado entre butanoles, pentanoles y mezclas de los anteriores, para formar una fase de salmuera mutuamente inmiscible que contiene cloruro cálcico y una fase de extracto ácido fosfórico-disolvente;
- 15 (g) separar la fase extracto de ácido fosfórico-disolvente de la fase de salmuera que contiene cloruro cálcico; y
- 20 (h) separar el ácido fosfórico de la fase extracto disolvente obtenida en la etapa (g), siendo reciclado dicho disolvente miscible con ácido fosfórico a la etapa (f).

25 El proceso combinado para preparar DCP y ácido fosfórico reduce al mínimo las pérdidas de F_2O_5 encontradas normalmente en el ataque de fosforita por un ácido mineral en la preparación de DCP, ya que, y según la presente in-

vención, el sistema de reacción para la preparación de DCP implica un exceso de fosforita en el cual casi el contenido total en P_2O_5 se solubiliza en la etapa (d).

5 Otra ventaja importante de la presente invención consiste en que para la etapa (a), en donde sólo se ataca una parte de la fosforita, puede utilizarse cualquier fuente de ácido mineral seleccionado entre ácido clorhídrico, ácido nítrico o ácido fosfórico, e incluso se puede emplear con éxito ácido diluido, con una concentración del orden de
10 HCl, HNO_3 ó H_3PO_4 al 2-20 %. Además, el empleo de un exceso de fosforita provocará una cierta mejora del contenido en P_2O_5 en la fosforita sin atacar puesto que, como ya se sabe, la mayor parte de carbonato cálcico presente en la fosforita es atacada y solubilizada más fácilmente.

15 El resultado es que en la etapa (d), la fosforita sin atacar que permanece de la etapa (a), estará más concentrada en P_2O_5 , facilitando así la producción de licores de disolución con concentraciones en P_2O_5 precisas. De acuerdo con una forma de realización particular y preferida de la
20 presente invención, la corriente de agua de lavado de la materia insoluble resultante del ataque sobre la fosforita residual en la etapa (d), que contiene componentes ácidos de HCl y H_3PO_4 , se puede utilizar con éxito para la primera etapa de la acidulación de parte de la fosforita en la etapa
25 (a).

La reacción de la etapa (a) con el ácido mineral (ácido clorhídrico, ácido nítrico o agua de lavado que contiene ácido fosfórico) se efectúa a temperatura ambiente (16-30°C) y normalmente, después de un tiempo de reacción de 10-45 minutos, se alcanza una acidez libre inferior al 60 %. Imponiendo éste límite superior en la acidez libre de la etapa (a), el componente fluorado de la fosforita se queda en la fase sólida y se obtiene un licor de disolución adecuado para preparar DCP de calidad alimentaria. De éste modo, y según la presente invención, no es necesario ninguna etapa separada para la desfluoración del licor de disolución empleado en la producción de DCP de calidad alimentaria, no estando implicada ninguna pérdida de P_2O_5 en la producción del licor de disolución. Esto constituye otra ventaja en comparación con los métodos anteriores, en donde tenía que llevarse a cabo un cierto compromiso entre las condiciones para la solubilización máxima de P_2O_5 de la fosforita y solubilización mínima del fluoruro presente en la fosforita.

Con un contenido en fluor extremadamente bajo en el licor de disolución, se puede llevar a cabo, según métodos conocidos, una etapa adicional de defluoración.

La fosforita calcarea a utilizar en el proceso de la presente invención, está sin calcinar y puede ser de baja calidad en relación a su contenido en P_2O_5 . En con-

traste con los métodos anteriores, en donde se sugiere una elevada concentración de P_2O_5 en la fosforita, para la preparación de H_3PO_4 por extracción con disolvente, y según la presente invención, esta necesidad es superflua
5 ya que se produce una concentración de la fosforita después de la primera etapa, cuando una parte sustancial del carbonato cálcico de la fosforita reacciona con el ácido mineral introducido en la reacción.

La fosforita es previamente molturada para que, preferiblemente, un 70 % aproximadamente de las partículas
10 de fosforita sean inferiores a la malla 45, normas USA aproximadamente.

El término "acidez libre" tal como se emplea en la presente invención, posee el significado usual del porcentaje de P_2O_5 solubilizado como ácido fosfórico (H_3PO_4)
15 a partir de P_2O_5 total en solución. Como ya se sabe, el fosfato monocálcico $Ca(H_2PO_4)_2$ se forma también como un componente soluble por la reacción de un ácido mineral con fosforita. De éste modo, una acidez libre máxima del 60 %
20 que puede estar presente después de la acidulación según la etapa (a), significa que está, en el licor de disolución, un máximo del 60 % del P_2O_5 total solubilizado en la solución acuosa, como H_3PO_4 . La acidez libre preferida, que como se ha encontrado produce los mejores resultados para el
25 DCP de calidad alimentaria, está comprendida entre 20 y 50%.

Esto constituye otra importante ventaja de la presente invención, puesto que se ahorra una proporción considerable de ácido mineral en la producción de fosfato dicálcico. Imponiendo un límite superior en la acidez libre, es decir no superior al
5 60 % y con preferencia en la gama de 20 a 50 %, el 80-40 % restante del P_2O_5 disuelto se encontrará en forma de fosfato monocálcico.

La fosforita sin atacar sedimenta rápidamente y normalmente la materia insoluble, presente generalmente en la
10 fosforita sedimenta después de la adición de un floculante común. La solución decantada se puede filtrar adicionalmente al objeto de separar las partículas finas que puede contener todavía el licor de disolución. Normalmente, la solución decantada tiene un contenido en fluor muy bajo, del orden de
15 0,1 g/litro, que es permisible para alimentos de animales. No es necesario ningún tratamiento particular para los sólidos bastos obtenidos en la etapa (b), si bien todavía contienen algo de licor madre adherido, puesto que estos sólidos son acidulados ulteriormente en la etapa (d) para una recuperación completa del contenido en P_2O_5 . La solución obtenida en
20 la etapa (b) se transforma en DCP de calidad alimentaria - en la etapa (c) - tratándola con oal, carbonato cálcico o mezclas de los mismos, según el método conocido.

Los sólidos separados en la etapa (b) se tratan
25 adicionalmente (etapa d) con ácido clorhídrico acuoso o gases

que contienen cloruro de hidrógeno, tales como los obtenidos en la descomposición térmica de soluciones de cloruro metálico. Puesto que la mayoría del carbonato cálcico presente en la fosforita se ha descompuesto previamente (etapa a) y separado en la etapa (b), el contenido en P_2O_5 de los sólidos es mayor que el contenido en P_2O_5 presente en la fosforita original. La reacción ocurre a una temperatura comprendida entre la ambiente y $120^{\circ}C$ y normalmente es suficiente un tiempo de reacción de 10 a 30 minutos. Esta acidulación se efectúa con soluciones acuosas de ácido clorhídrico que contienen más de 15 % de HCl (en peso). El empleo de soluciones sobre-diluidas de HCl deberá evitarse ya que el licor de disolución obtenido tendrá un bajo contenido en P_2O_5 . En general, se prefieren las soluciones acuosas que contienen más del 18 % de HCl (en peso), ya que las mismas se traducen en licores de disolución con aproximadamente 90-110 g/l P_2O_5 . Cuando puede disponerse de gases que contienen cloruro de hidrógeno, evidentemente es deseable utilizarlos directamente en la etapa de acidulación (d) de la fosforita y evitar la producción separada de ácido clorhídrico acuoso antes de la reacción de la fosforita. En éste caso, la absorción de HCl y la reacción con fosforita, ocurren en una misma unidad. Esta característica viene descrita en el Bulletin of the Research Council of Israel, Vol. 11, No. 4, página 339. Igualmente, es posible utilizar una combi-

nación de ácido clorhídrico acuoso y gases que contienen HCl para la acidulación de la fosforita en la etapa (d). Esto permite el ajuste de la concentración de HCl, como se desee, facilitando así el equilibrio de agua del sistema total.

5

Después de la reacción según la etapa (d), la materia insoluble sedimenta, normalmente después de la adición de un floculante (por ejemplo Magnafloc R 455), según se conoce ya en la técnica, y se separa (etapa e) mediante un dispositivo común, tal como filtro, centrífuga o espesante. Con el fin de separar el licor madre adherido de la materia insoluble, se sugiere uno o dos lavados con agua corriente. Las soluciones de lavado obtenidas, que contienen algo de ácido fosfórico (aproximadamente 2-4 % en peso) y posiblemente algo de ácido clorhídrico (aproximadamente 0,4-0,8 % en peso), se utilizan en la etapa (a) para la preparación del licor de disolución a utilizarse en la producción de DCP como anteriormente se ha descrito. Por lo tanto, parece claro que los dos procedimientos se pueden ajustar fácilmente para obtener, a partir de fosforita, la cantidad deseada de DCP y el resto de P_2O_5 como ácido fosfórico, según la cantidad de ácido mineral utilizado en la primera etapa. Cualquier corriente interna de la planta que contenga un ácido mineral, se puede utilizar con éxito sin causar inconveniente alguno y evitando así cual-

10

15

20

25

quier pérdida de P_2O_5 .

El licor de solución clarificado se procesa adicionalmente para preparar ácido fosfórico puro por extracción con disolvente (etapa f), tal y como describe Slack (Phosphoric Acid, Vol: I, part 1, pp.43-44). Los disolventes orgánicos preferidos son n-butanol, n-pentanol, alcohol iso-amílico o mezclas de los anteriores. Estos disolventes disuelven selectivamente cualquier ácido fosfórico presente en el licor de disolución mientras que la masa del cloruro cálcico, junto con la mayoría de los cationes presentes normalmente en la fosforita, permanece en la solución acuosa de refinato. La fase ligera de extracto disolvente se separa (etapa g) y se pasa a la siguiente etapa (h) en donde el ácido fosfórico se separa del disolvente. Cuando se requiere un ácido fosfórico más puro, el extracto disolvente se puede purificar con ventaja utilizando una pequeña cantidad de solución pura de ácido fosfórico libre de calcio. Esto separará las pequeñas cantidades de ión calcio presentes en el extracto disolvente. El extracto disolvente se lava con agua pura y, de éste modo, el disolvente orgánico libre de ácido fosfórico se recupera y recicla a la etapa (f). La fase acuosa obtenida en la etapa (h) contiene ácido fosfórico, ácido clorhídrico y pequeñas cantidades de disolvente orgánico, HF y H_2SiF_6 . Todos estos componentes se separan fácilmente por evapora-

ción utilizando un evaporador de efectos múltiples, obteniéndose así ácido fosfórico concentrado, puro (80-95 % de H_3PO_4 en peso).

La presente invención proporciona in toto un sistema coordinado de dos procedimientos, teniendo ambos muchas ventajas debido a su combinación. Las ventajas principales para la preparación de DCP de calidad alimentaria, se pueden resumir del siguiente modo:

- 5 (1) No es necesario realizar desfluoración alguna del licor de disolución.
- 10 (2) Se ahorra una proporción considerable de ácido mineral en la etapa de acidulación (a).
- 15 (3) Se puede utilizar cualquier solución acuosa diluida de un ácido mineral seleccionado entre HCl, H_3PO_4 ó HNO_3 .
- (4) Se puede utilizar en la etapa (a) - acidulación de parte de la fosforita - cualquier corriente interna de la planta de los procedimientos anteriores que contenga componentes acídicos, incluso de baja concentración.
- 20 (5) Se emplean tiempos de reacción relativamente cortos en la producción del licor de disolución para la preparación de DCP sin causar pérdida alguna de P_2O_5 .
- 25 (6) De los sólidos que contienen fosforita sin reaccionar, se presente una rápida preparación de la solución que contiene P_2O_5 .

(7) El método permite el enriquecimiento del contenido en P_2O_5 de la fosforita sin atacar, pudiéndose utilizar a continuación para la preparación de ácido fosfórico.

Las principales ventajas para la preparación de ácido fosfórico, se pueden resumir del siguiente modo:

- (1) El fosfato acidular tiene un contenido en P_2O_5 superior al de la fosforita original.
- (2) El proceso es mucho más flexible que los procesos conocidos para preparar ácido fosfórico por extracción con disolvente. El equilibrio de agua se puede regular mediante combinación con el proceso de preparación de DCP, utilizando cualquier corriente que contenga componentes acídicos en la primera etapa de acidulación.
- (3) Para la disolución de la fosforita enriquecida que permanece sin atacar después de la separación del licor de disolución utilizado en la producción de DCP, se puede utilizar ácido clorhídrico acuoso, gases que contienen cloruro de hidrógeno o mezclas de los mismos, permitiéndose así la obtención de licores de disolución con las concentraciones óptimas de P_2O_5 . Además, el hecho de que una parte del fosfato cálcico ya haya sido separada en la etapa (a) implica una concentración inferior en $CaCl_2$ en el licor de disolución y mejora por lo tanto las condiciones de equilibrio para la absorción de cloruro de hidrógeno.

(4) El rendimiento de solubilización total de P_2O_5 es muy elevado puesto que el ataque de la fosforita se realiza en dos etapas separadas.

5 (5) Ambos procesos son más flexibles y se pueden coordinar más fácilmente para obtener o bien más DCP de calidad alimentaria o bien más ácido fosfórico puro, según las necesidades del mercado. La proporción de DCP y ácido fosfórico puro producido depende de la cantidad de ácido mineral utilizado en las etapas de acidulación. En
10 general, la relación de los productos está comprendida entre 20-40 % de DCP y 80-60 % de H_3PO_4 puro.

La invención es en particular muy útil cuando puede disponerse de componentes acídicos subproductos, tales como HCl , HNO_3 ó H_3PO_4 .

15 Con el fin de ilustrar la naturaleza de ésta invención y la manera de llevar a la práctica la misma, se muestran a continuación los siguientes ejemplos para facilitar el entendimiento de la misma, sin que por ello se intente limitar la invención, ya que serán evidentes ulteriores
20 modificaciones para los expertos en la técnica. En todos los ejemplos, los porcentajes se ofrecen en peso.

EJEMPLO 1

25 Se mezclan 1.000 kg de fosforita calcarea pulverizada (70 % de malla-45 USA) conteniendo 25 % P_2O_5 , 3,1 % F, 10,7 % CO_2 y 4,8 % H_2O (sobre una base húmeda)

durante 30 minutos, con 3,630 kg de una solución diluida de HCl (8 %) a 18-26°C. Los sólidos sedimentan rápidamente y, en la solución sobrenadante que contiene 2,8 % de P_2O_5 , la acidez libre resulta ser de 40 % (el 40 % de P_2O_5 solubilizado fue como H_3PO_4). La solución sobrenadante se separa de la materia sólida y se libera de los sólidos suspendidos por medio de un filtro de clarificación; el peso de los sólidos suspendidos, filtrados es de 80 kg y el contenido en P_2O_5 es del 10 %. Estos sólidos fueron lavados para recuperar el contenido en fosfato y el filtrado se añadió a la solución clara obtenida a partir del filtro clarificante. La solución total (filtrado claro en combinación con el agua de lavado) ascendió a 4.150 kg de una solución conteniendo 2,6 % de P_2O_5 y 0,06 g/l de fluor; la solución se agitó con 108 kg de carbonato cálcico (98 % de pureza) y 48 kg de lechada de cal con un contenido del 7 % en peso de CaO. El DCP precipitado fue filtrado y secado, obteniéndose así 268 kg de DCP seco conteniendo 40 % de P_2O_5 y 0,09 % de fluor.

Los sólidos separados después de la acidulación (etapa a) contenían 400 kg de fosfato enriquecido (32,5 % de P_2O_5) y 70 kg de licor madre adherido que contenía 2,8 % de P_2O_5 . Los sólidos se transfirieron a otro recipiente dotado de un mezclador y se añadieron 1.390 kg de una solución acuosa de ácido clorhídrico (18 % en peso de HCl) mezclándose durante 25 minutos a una temperatura de 70°C. Se extrajeron 1.543

kg de licor de disolución clarificado conteniendo 7,1 % de P_2O_5 y 1,3 % de HCl libre. El residuo de materia insoluble se lavó con agua corriente, proporcionando 500 kg de agua de lavado conteniendo 2,2 % de P_2O_5 ; el residuo sólido contenía, después del lavado, solo 12 kg de P_2O_5 y fue desechado. La solución de agua de lavado se transfirió a un tanque de almacenamiento y se utilizó para la etapa de acidulación (a) en la fabricación de fosfato dicálcico. *

10 Los 1,543 kg de licor de disolución (7,1 % P_2O_5 , 1,3 HCl y 19,6 % $CaCl_2$) se pusieron en contacto en una batería de mezcladores-decantadores con 1.750 kg de alcohol isoamílico en presencia de ácido clorhídrico reciclado de la etapa de concentración de ácido fosfórico como a
15 continuación se describe. La salmuera de refinato, sustancialmente libre de P_2O_5 , fue desechada. La fase ligera de extracto de alcohol isoamílico fue separada y lavada con 1.030 kg de agua destilada, traduciendo así en una solución ácida acuosa, pura, conteniendo HCl, H_3PO_4 y
20 trazas de disolvente. El refinato de alcohol fue reciclado al proceso de extracción. La solución ácida, acuosa, pura, fue concentrada en un evaporador de triple efecto, reciclando el HCl al proceso de extracción y reciclando el disolvente al tanque de almacenamiento del mismo. Des-
25 pués de la concentración, se obtuvieron 155 kg de ácido fos-

fórico puro de H_3PO_4 al 95 %.

EJEMPLO 2

Se mezclaron, durante 30 minutos, 1.000 kg de fosforita calcarea triturada (70 % de malla USA-45) con la misma composición que la utilizada en el ejemplo 1 (25 % P_2O_5), con 500 kg de agua de lavado acidica conteniendo 2,6 % de P_2O_5 (obtenida lavando la materia insoluble en la etapa de acidulacion en la fabricacion de ácido fosfórico) y 2.340 kg de una solución acuosa diluida de ácido clorhídrico (8 % HCl). Los sólidos sedimentaron rapidamente y, en la solución sobrenadante conteniendo 2,2 % de P_2O_5 , la acidez libre resultó ser del 27 % (27 % del P_2O_5 solubilizado estaba en forma de H_3PO_4). La solución sobrenadante fue separada de los sólidos suspendidos por medio de un filtro clarificante. El peso de los sólidos suspendidos fue de 70 kg y el contenido en P_2O_5 del 10 %. El filtrado claro ascendió a 3.005 kg de una solución conteniendo 2,2 % de P_2O_5 y 0,07 g/l de fluor; se agitó con 55 kg de carbonato cálcico (98 % de pureza) y 23 kg de lechada de cal que contenía 7 % en peso de CaO. El DCP precipitado fue filtrado y secado, obteniéndose así 165 kg de DCP seco que contenía 40 % de P_2O_5 y 0,09 % en peso fluor.

Los sólidos separados después de la primera etapa de acidulacion, ascendieron a 529 kg de fosfato enriquecido (35 % P_2O_5) y 91 kg de licor madre adherido que con-

tenía 2,2 % de P_2O_5 . Se transfirieron a otro recipiente do-
tado de mezclador, en donde se añadieron 2.088 kg de una so-
lución acuosa de ácido clorhídrico (18 % HCl), mezclándose
durante 25 minutos a 70°C. El residuo de materia insolu-
5 ble fue lavado con agua corriente, obteniéndose así 500 kg
de agua de lavado conteniendo 2,6 % de P_2O_5 . (a utilizar en
otro ciclo para la primera acidulación de fosforita). El
residuo sólido consistía en 80 kg conteniendo solo 10 % de
 P_2O_5 y 320 kg de licor madre adherido conteniendo 9 kg de
10 P_2O_5 . El licor de disolución sobrenadante obtenido después
de la acidulación, que ascendía a 2.276 kg de una solución
conteniendo 6,9 % P_2O_5 , 1,8 % HCl y 20 % $CaCl_2$ se puso en
contacto con 2.800 kg de alcohol isoamílico en presencia
de ácido clorhídrico reciclado de la etapa de concentración
15 de ácido fosfórico. El proceso se continuó del modo des-
crito en el ejemplo 1. Se obtuvieron 223 kg de ácido fos-
fórico puro de H_3PO_4 al 95 %.

EJEMPLO 3

En éste experimento, la primera acidulación de
20 parte de la fosforita se llevó a cabo con una solución
acuosa diluida de ácido nítrico. En éste experimento se
utilizaron las mismas cantidades, condiciones y secuencias
operacionales que en el ejemplo 1. La diferencia consistió
en el uso de 3.841 kg de ácido nítrico (HNO_3 al 13 %),
25 siendo la acidez libre obtenida del 40 %. La cantidad de

DGP recuperada fue de 268 kg (40 % P_2O_5), siendo el contenido en fluor del 0,09 %. La recuperación de ácido fosfórico puro se llevó a cabo en la forma descrita en el ejemplo 1, obteniéndose así 155 kg de ácido fosfórico (H_3PO_4 al 95 %).

5

EJEMPLO 4

Utilizando las mismas cantidades de reactantes, se repitió el experimento del modo descrito en el ejemplo 2, excepto que la segunda acidulación del fosfato enriquecido separado de la primera etapa de acidulación, se llevó a cabo con gases conteniendo HCl obtenidos en la descomposición térmica de soluciones de cloruro de magnesio y cloruro de calcio. Como se ha descrito en el ejemplo 2, se acidularon 1.000 kg de fosforita con 500 kg de agua de lavado conteniendo 2,6 % de P_2O_5 y 2.340 kg de una solución acuosa diluida de ácido clorhídrico (HCl al 8 %). Se obtuvieron 165 kg de DGP seco.

10

A los 529 kg de sólidos de fosfato enriquecido (35 % P_2O_5) conteniendo, además, 91 kg de licor madre adherido (2,2 % P_2O_5), se añadió una cantidad de 1.250 kg de agua corriente y la lechada se puso en contacto con gases conteniendo cloruro de hidrógeno (9,3 % HCl, 46,8 % N_2 , 30,3 % H_2O , 10,3 % CO_2 y 3 % O_2 , todos los porcentajes en peso) en columnas de acidulación. Los gases conteniendo cloruro de hidrógeno pasaron a través de las columnas de acidulación en contra corriente con el flujo de la lechada

20

25

de fosfato. El gas de combustión, agotado en cloruro de hidrógeno, se descargó de la parte superior de la segunda columna de acidulación a través de una ventilación. La temperatura en la columna de acidulación fue del orden de 90 a
5 110°C. Los 1.810 kg de licor de disolución obtenido, contenían 8,4 % P_2O_5 , 1,6 % HCl y 24 % $CaCl_2$, y se procesaron de un modo similar al ejemplo 2, obteniéndose así 217 kg de ácido fosfórico puro (H_3PO_4 al 95 %).

N O T A
=====

10 Describa suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el
15 invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Israel con el nº 44.977 de 5 de junio de 1.974; acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento por lo que se solicita Patente de In-
20 vención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO COMBINADO PARA LA PRODUCCION DE FOSFATO DICALCICO DE CALIDAD ALIMENTARIA Y ACIDO FOSFORICO PURO, A PARTIR DE FOSFORITA; caracterizándose por lo siguiente:

25 1.- Procedimiento combinado para la producción de fosfato dicalcico de calidad alimentaria y ácido fosfórico puro, a partir de fosforita, caracterizado porque comprende:

- 5 (a) hacer reaccionar fosforita calcarea en exceso, triturada, con soluciones acuosas de un ácido mineral elegido entre ácido clorhídrico, ácido fosfórico y ácido nítrico, efectuándose la reacción de modo tal que la acidez libre del licor de disolución no exceda del 60 %;
- (b) separar la solución clara de los sólidos;
- (c) precipitar el fosfato dicálcico de calidad alimentaria de la solución clara obtenida en la etapa (b) por la adición de hidróxido cálcico, carbonato cálcico o mezclas de ambos;
- 10 (d) hacer reaccionar los sólidos obtenidos en la etapa (b) con ácido clorhídrico a una temperatura comprendida entre la temperatura ambiente y 120°C aproximadamente, para producir un acidulado que contiene ácido fosfórico;
- 15 (e) separar un acidulado que contiene ácido fosfórico obtenido en la etapa (d);
- (f) extraer el acidulado separado en la etapa (e) con un disolvente orgánico miscible en ácido fosfórico e inmiscible en cloruro cálcico, seleccionado entre butanoles, pentanoles y mezclas de los mismos, para formar una fase de salmuera mutuamente inmiscible que contiene cloruro cálcico y una fase de extracto ácido fosfórico-disolvente;
- 20 (g) separar la fase extracto ácido fosfórico-disolvente de la fase salmuera conteniendo cloruro cálcico; y
- 25 (h) separar el ácido fosfórico de la fase extracto disol-

vente obtenido en la etapa (g), siendo reciclado dicho disolvente miscible en ácido fosfórico a la etapa (f).

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la etapa de acidulación (a) se lleva a cabo
5 utilizando una solución acuosa de un ácido mineral elegido entre HCl, H₃PO₄ y HNO₃ con una concentración de 2-20 % en peso.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la solución de ácido fosfórico utilizada
10 en la etapa de acidulación (a) procede del lavado del residuo de materia insoluble obtenido en la etapa (e).

4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la acidez libre del licor de disolución
15 después de la reacción de la etapa (a), es del orden de 20 a 50 %.

5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la etapa de acidulación (a) se lleva a cabo a temperatura ambiente.

6.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el ataque sobre los sólidos obtenidos en la
20 etapa (b), se lleva a cabo en la etapa (d) utilizando soluciones de ácido clorhídrico, gases que contienen cloruro de hidrógeno o mezclas de ambos.

7.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la acidulación del residuo obtenido en la
25

etapa (d) se efectúa con ácido clorhídrico de una concentración superior a HCl al 15 % en peso.

8.- Procedimiento combinado para la producción de fosfato dicalcico de calidad alimentaria y ácido fosfórico puro, a partir de fosforita, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 25 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

- 5 JUN. 1975

ISRAEL CHEMICALS LTD.

10

J. ISRAEL ASEB Y MODET
p. p. Firmador J. Suarez Diaz

Jesús Suarez