

438,835

Inf. Cl. COIB

**CONCEDIDA**

20 SET. 1976

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de una

PATENTE DE INVENCION

Solicitante: PRODUITS CHIMIQUES UGINE KUHMANN.

Domicilio: 25, Boulevard de l'Amiral Bruix,  
PARIS 16<sup>ème</sup>, Francia.

Enunciado: PROCEDIMIENTO DE PURIFICACION DE ACIDO  
FOSFORICO POR VIA HUMEDA.

Prioridad: de la solicitud de patente francesa  
nº 74 22031 del 25 de junio 1.974.

---

1           Esta invención tiene por objeto un procedimiento de purificación del ácido fosfórico por vía húmeda.

5           Es bastante conocido el purificar los ácidos fosfóricos por vía húmeda mediante extracción con diversos disolventes como por ejemplo los alcoholes, los eteróxidos, los alquilfosfatos, las aminas y los ácidos organosulfónicos. Sin embargo, sea cual fuere el disolvente propuesto, no es posible por una simple extracción obtener un ácido muy puro que pueda substituir al ácido fosfórico obtenido por vía  
10           térmica en sus numerosas aplicaciones. Esto se debe a que los distintos disolventes utilizados, por lo general selectivos respecto a los cationes lo son mucho menos respecto a las impurezas aniónicas que como los ácidos sulfúrico, fluorhídrico, fluosilícico, clorhídrico..., tienen durante  
15           la extracción un comportamiento muy próximo al del ácido fosfórico.

          Se ha propuesto eliminar algunas de estas impurezas mediante tratamientos anexos de precipitación antes, durante o después del tratamiento con disolventes, pero estos tratamientos relativamente complicados son muy pocas veces cuantitativos y no eliminan todas las impurezas anteriormente  
20           citadas de los ácidos fosfóricos por vía húmeda.

          Igualmente se ha propuesto purificar el ácido fosfórico por vía húmeda mediante un tratamiento en dos etapas utilizando en las dos etapas como disolventes aminas, pero  
25           en un procedimiento de este tipo solo una pequeña cantidad de  $PO_4H_3$  es recuperable en forma de  $PO_4H_3$  puro mediante re-extracción con agua.

          Continuando sus trabajos en éste ámbito, la Firma solicitante ha comprobado que era posible realizar una exce-  
30

1           lente purificación del ácido fosfórico por vía húmeda sepa-  
rando selectivamente en una primera etapa las impurezas ca-  
tiónicas mediante un disolvente del ácido fosfórico como  
5           por ejemplo los alcoholes y los eteróxidos, reduciendo even-  
tualmente antes las impurezas constituidas por elementos  
presentes en su estado de oxidación superior en forma de  
complejos aniónicos para llevarlos a un grado de oxidación  
inferior en que se encontrarán en forma catiónica, luego  
10           en una segunda etapa extrayendo las impurezas aniónicas del  
ácido fosfórico así obtenido mediante un segundo disolvente  
no soluble en medio acuoso como por ejemplo las aminas se-  
cundarias y terciarias de cadena larga, mejorándose la selec-  
tividad de estos disolventes por el empleo de una técnica  
de extracción a contra-corriente.

15           La reducción eventual de las impurezas constituidas  
por elementos como el cromo o el vanadio presentes en su  
estado de oxidación superior en forma de complejos aniónicos  
para llevarlos a un grado de oxidación inferior donde se en-  
contrarán en forma catiónica, debe realizarse previamente  
20           por ejemplo con ayuda de un sulfuro o de un metal.

          El procedimiento de purificación del ácido fosfórico  
por vía húmeda de acuerdo con el invento se realiza tratando  
en una primera batería de extracción que comprende una o  
varias etapas de extracción, de lavado y de reextracción la  
25           solución impura de ácido fosfórico por vía húmeda mediante  
un disolvente del ácido fosfórico. Todos los disolventes del  
ácido fosfórico se utilizan en esta etapa pero resulta par-  
ticularmente apropiado utilizar como disolvente un alcohol  
o un eteróxido cuyo número de átomos de carbono esté compren-  
30           dido entre 4 y 8, tales como los alcoholes oxo de 5 átomos

1 de carbono. El ácido fosfórico extraído se recupera a conti-  
nuación después del lavado del disolvente cargado en forma  
de ácido fosfórico mediante reextracción con agua. El caudal  
de agua o de ácido fosfórico purificado utilizado en el la-  
5 vado del disolvente cargado y el número de etapas de lavado  
se calculan de modo que la eliminación de las impurezas ca-  
tiónicas sea completo. De este modo se obtiene un ácido fos-  
fórico exento de cationes pero conteniendo aún una cierta  
cantidad de impurezas aniónicas.

10 Después de la reextracción con agua, el disolvente  
se recicla en extracción. Con el fin de eliminar algunas im-  
purezas orgánicas y los ácidos no reextraídos por el agua  
que se acumulan en el disolvente, resulta ventajoso tratar  
éste con una solución básica antes de su reciclado en la  
15 extracción . De este modo, se obtiene según la base utili-  
zada para este tratamiento, soluciones de fosfato de amonio  
o de fosfato de sodio que pueden valorizarse en forma de abo-  
nos o de tripolifosfato de sosa. Este tratamiento puede rea-  
lizarse sobre la totalidad del disolvente o sobre un parte  
20 de éste último.

Después, si es necesaria, la eliminación del disolven-  
te solubilizado anterioremtne por el ácido fosfórico y la  
concentración de éste ácido, las impurezas aniónicas del  
ácido fosfórico anteriormente obtenido se extraen en la se-  
25 gunda etapa del procedimiento mediante un disolvente inso-  
luble en agua tales como las aminas secundaria o terciaria  
de cadena larga insolubles.

Aunque sea posible eliminar la mayor parte de las  
impurezas aniónicas tratádo de un modo discontinuo en uno  
30 o varios pasos un volumen de ácido fosfórico por uno o varios

1 volúmenes de disolvente de tipo amina, es preferible reali-  
zar esta operación a contra-corriente con una cantidad mí-  
nima de disolvente. De este modo se aumenta la selectividad  
del disolvente y se disminuye la cantidad de ácido fosfórico  
5 extraída al mismo tiempo que las impurezas aniónicas.

Las impurezas aniónicas y el ácido fosfórico extrai-  
dos por la amina se extraen a continuación de nuevo mediante  
un producto básico tal como el hidróxido de sodio, el carbo-  
nato de sodio, o el amoniaco. Se obtiene una solución mixta  
10 de fosfato, sulfato, fluosilicato y cloruro que contiene  
todas las impurezas aniónicas del ácido purificado por la  
amina. Cuando se utiliza amoniaco como agente de reextracción,  
esta solución puede valorizarse en forma de abono. También  
es posible mediante cristalización valorizar una parte de  
15 los iones fosfato contenidos en esta solución mixta en  
forma de cristales de fosfato de amonio.

Antes de su reciclado por extracción, el disolvente  
regenerado se lava metódicamente con agua en una o varias  
etapas. Este lavado evita la contaminación por los iones de  
20 sodio o amonio del ácido fosfórico purificado. A continuación  
se recuperan y utilizan las aguas de lavado con la disolución  
de las sales formadas en la etapa de reextracción.

Un tratamiento previo del ácido fosfórico por vía  
húmeda con miras a desulfatar o eliminar las materias orgá-  
25 nicas no dificulta para nada las diferentes etapas de puri-  
ficación de éste ácido.

El reductor utilizado para reducir los iones cromo y  
vanadio puede tratarse de sulfuro sódico o de hierro. Cuando  
la reducción se obtiene por adición de sulfuro sódico, el  
30 arsénico contenido en el ácido fosfórico por vía húmeda se

1 precipita en estado de sulfuro y puede consecuentemente ser  
eliminado. En estas condiciones, después de la última etapa  
de purificación, se puede obtener un ácido fosfórico de ca-  
lidad alimentaria.

5 Los disolventes que son adecuados para la segunda  
etapa de purificación son las aminas secundarias o terciarias  
de cadena larga insolubles en agua, es decir, cuyo número  
de átomos de carbono sea igual o superior a 18 y más parti-  
cularmente comprendido entre 18 y 60. Se pueden citar por  
10 ejemplo las aminas secundarias del tipo dilaurylamina, prin-  
cipal constituyente del AMBERLITE LA 2 comercializado por  
la Sociedad ROHM & HAAS y las aminas terciarias del tipo  
tricaprililamina vendidas por la Sociedad GENERAL MILLS  
bajo el nombre de ALAMINE 336.

15 Aunque las aminas o mezclas de aminas sean capaces  
de realizar la extracción de las impurezas aniónicas tal  
cual, es preferible utilizarlas con un diluyente. Numerosos  
diluyentes son utilizables, particularmente los hidrocarburo-  
ros aromáticos, los hidrocarburos parafínicos como el que-  
20 roseno o el dodecano.

A menudo es deseable añadir pequeñas cantidades de  
aditivos para favorecer la solubilidad de las sales de amina  
en el diluyente. Aditivos que son particularmente eficaces  
como agentes de solubilización son los mono-alcoholes su-  
25 periores que contienen de 7 a 18 átomos de carbono y prefe-  
rentemente de 10 a 15 átomos de carbono.

Si el ácido fosfórico depurado obtenido después del  
tratamiento con la amina está ligeramente coloreado, se  
puede transformarlo en un producto incoloro con una pureza  
30 muy grande tratándolo con carbón activo según la técnica

1 clásica o bien tratándolo con un agente oxidante como el  
agua oxigenada.

Los ejemplos siguientes ilustran de modo no limita-  
tivo el procedimiento objeto de la presente invención.

5 EJEMPLO 1

En una batería de extracción líquido-líquido que  
comprende 6 etapas de extracción, 5 etapas de lavado, 3  
etapas de reextracción con agua y 1 etapa de regeneración  
del disolvente antes de su reciclado en la extracción, se  
10 trata a contra-corriente 1 litro de un ácido fosfórico por  
vía húmeda cuya composición figura en 1 en la tabla I con  
12 litros de alcohol oxo C<sub>5</sub>.

Este ácido fosfórico es un ácido obtenido por vía húmeda con  
el 53% de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> cuyas materias orgánicas se destruyen previa-  
15 mente por un tratamiento con bicromato de sodio a razón de  
3 g/l de bicromato de sodio por litro de ácido fosfórico.  
Después del tratamiento con bicromato de sodio el vanadio  
y el cromato en exceso se reducen mediante adición de 0,2 g  
de hierro en polvo por litro de ácido fosfórico.

20 El disolvente cargado de ácido fosfórico se lava a  
continuación a contra-corriente con 0,35 litros de agua y  
luego se reextrae a contra-corriente con 2 litros de agua.  
Las aguas de lavado cargadas de ácido fosfórico y de impure-  
zas se reciclan en las etapas de extracción. Después de la  
25 reextracción el disolvente se regenera con 0,1 litros de  
sosa al 50%.

En el transcurso de esta operación se obtienen 2,5  
litros de ácido fosfórico en 302 g/l de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> exento de im-  
purezas catiónicas y 0,43 litros de fosfato de sosa en 155  
30 g/l de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> cuyas composiciones se indican en las columnas

1           2 y 3 de la tabla I. En esta etapa el ácido fosfórico depurado contiene aún una cantidad nada despreciable de impurezas aniónicas.

5           El ácido fosfórico residual que contiene una parte de las impurezas aniónicas y todas las impurezas catiónicas del ácido fosfórico inicial puede reciclarse después de la recuperación del alcohol disuelto en la batería de ataque sulfúrico del mineral de fosfato.

10           Después de la eliminación del alcohol oxo  $C_5$  contenido en el ácido fosfórico depurado con alcohol y concentración de este ácido con un contenido del 40% de  $P_2O_5$ , se trata una sola vez en forma discontinua 500 ml de esta solución de ácido fosfórico con 500 ml de una solución de 0,5 M de ALAMINE 336 en queroseno que contiene un 12% de alcohol oxo  $C_{13}$ . En estas condiciones el contenido de impurezas aniónicas del ácido fosfórico calculado con relación al  $P_2O_5$  pasa de 3,1% a 1,05% para los sulfatos, de 0,3% a 0,12% para el fluor y de 0,15 a 0,005% para el cloro. Durante esta purificación, el 14% del ácido fosfórico tratado con amina se  
15           extracta al mismo tiempo que las impurezas aniónicas.  
20

#### EJEMPLO 2

25           En este ejemplo, se trata a contra-corriente en una batería de extracción líquido-líquido que comprende 4 etapas de extracción, 1 etapa de regeneración del disolvente y 2 etapas de lavado del disolvente regenerado 0,5 l/h de ácido fosfórico depurado con alcohol obtenido en el ejemplo 1 mediante 0,5 l/h de disolvente aminado de igual composición que el descrito en el ejemplo 1.

30           En estas condiciones, la extracción de ácido fosfórico con amina no es más que del 10% mientras que en el ejem-

1 plo anterior era del 14%. Por el contrario la extracción de las impurezas aniónicas es casi cuantitativa como lo muestra la comparación de los resultados de las columnas 2 y 4 de la tabla I.

5 El disolvente cargado de ácido fosfórico que contiene todas las impurezas aniónicas del ácido fosfórico se regenera mediante amoniaco gaseoso y la solución de lavado procedente de las etapas de lavado del disolvente regenerado. De este modo se obtiene una solución de fosfato de amonio de 350 g/l  
10 en  $P_2O_5$  cargado de sulfato, cloruro y fluosilicato de amonio cuya composición figura en la columna 5 de la tabla I. La cantidad de amoniaco se calcula de modo que alcance en la fase acuosa un pH comprendido entre 7 y 8. Esta solución puede valorizarse en forma de abono.

15 Antes de su reciclado en la extracción, el disolvente regenerado se lava en dos etapas con 80 ml/h de agua, sirviendo este agua consecuentemente para disolver las sales de amonio obtenidas en la etapa de regeneración del disolvente.

20 Las impurezas orgánicas que colorean ligeramente el ácido fosfórico depurado con amina se oxidan a continuación mediante tratamiento con agua oxigenada, y a continuación el ácido se concentra al 54% de  $P_2O_5$ . Los últimos vestigios de fluor se eliminan en el transcurso de esta concentración  
25 y se obtiene ácido fosfórico incoloro de una pureza muy grande cuya composición figura en la columna 6 de la tabla I.

T A B L A I

Composición de distintos ácidos fosfóricos (AF)  
y fosfatos de los ejemplos 1 y 2.

		1	2	3	4	5	6
5	AF inicial antes de alcohol. Ej. 1 y 2	AF depurado con alcohol. Ej. 1 y 2	Fosfato de sodio sub-producto. Ej. 1 y 2	AF depurado con a-lamina. Ej. 2	Fosfato de amonio sub-producto. Ej. 2	Acido fosfórico depurado concentrado. Ej. 2	
	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> %	53	25,2	13,4	38,1	28,8	54
10	SO <sub>4</sub>	4,1	3,1	1,4	0,0005	31	0,0005
	F	0,85	0,32	0,61	0,01	2,7	> 0,005
	Cl	0,15	0,16	0,09	0,0002	1,5	0,0001
	Fe	1,05	0,0005	0,0002	0,0005	0,0004	0,0004
	Al	0,58	0,0004	0,0002	0,0004	0,0004	0,0004
15	V	0,03	0,0003	0,0002	0,0003	0,0003	0,0003
	Cr	0,14	0,0003	0,0003	0,0003	0,0003	0,0003
	Ca	0,08	0,0004	0,0005	0,0004	0,0004	0,0004
	Na	0,11	0,001		0,001	0,001	0,001
	NH <sub>4</sub>				0,0005		0,0005

EJEMPLO 3

En este ejemplo, se trata de forma discontinua 500 ml de ácido fosfórico depurado y concentrado al 40% de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> del ejemplo 1 con 500 ml de una solución 0,5 M de AMBERLITE LA 2 en queroseno conteniendo 10% de alcohol oxo C<sub>13</sub>. En estas condiciones los contenidos de sulfato y fluor del ácido fosfórico tratado se dividen respectivamente entre 5 y 2,3. La proporción de ácido fosfórico extraída por la amina al mismo tiempo que las impurezas aniónicas es de 10,2%. Las composiciones analíticas del ácido fosfórico antes y después del tratamiento con la amina se dan en la tabla II.

1

T A B L A II

	$P_2O_5$ %	$SO_4$ %	F %
Acido fosfórico antes del tratamiento con la amina.	40	3,1	0,3
Acido fosfórico después del tratamiento con la amina.	37,5	0,61	0,13

5

10

Cuando esta purificación se realiza a contra-corriente en la batería de extracción líquido-líquido descrita en el ejemplo 2, la proporción de ácido fosfórico extraída por el AMBERLITE LA 2 no es más del 8,1% mientras que los contenidos de impurezas aniónicas del ácido depurado son de 5 ppm para el sulfato y de 150 ppm para el fluor, eliminándose la mayor parte de estos iones fluor con la concetración de este ácido.

15

EJEMPLO 4

20

En una batería de extracción líquido-líquido similar a la del ejemplo 1, se trata a contra-corriente 1 litro de ácido fosfórico obtenido por vía húmeda al 54% de  $P_2O_5$  desprovisto de arsénico mediante adición de sulfuro de sodio y cuyas materias orgánicas han sido previamente destruidas por adición de bicromato de sodio, con 10 litros de alcohol oxo  $C_7$ . El disolvente cargado de ácido fosfórico se lava a continuación con 0,25 litros de la solución de ácido fosfórico obtenido en las etapas de reextracción y luego se reextrae con 1,4 litros de agua y por último se regenera con sosa concentrada antes de su reciclado en la extracción. De este modo se obtienen 1,52 litros de ácido fosfórico de 460 g/l de  $P_2O_5$  exento de impurezas catiónicas pero conteniendo aún un 3,4%

25

30

1 de sulfato, 0,1% de cloro y 0,2% de flúor.

Este ácido fosfórico purificado con alcohol se trata a continuación a contra-corriente en el equipo descrito en el ejemplo 2 con una solución de 0,5 M de ALAMINE 336 que  
5 contiene un 12% de alcohol oxo C<sub>13</sub>. Los distintos caudales horarios son de 0,5 litros para el ácido fosfórico y el disolvente aminado y de 0,1 litros para el agua de lavado del disolvente regenerado con amonio. Después de este tratamiento, eliminación de los vestigios de disolvente con carbón  
10 activo y concentración al 54% de ácido fosfórico, se obtiene un ácido fosfórico incoloro que contiene menos de 200 ppm de impurezas catiónicas y aniónicas.

En resumen, la Patente de Invención que se solicita deberá recaer sobre las siguientes:

15

#### REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de purificación de ácido fosfórico por vía húmeda que consiste después de la transformación en cationes por reducción eventual de las impurezas constituidas por elementos presentes en su estado de oxidación superior en forma de complejo aniónico en realizar sucesivamente:  
20

1.1 - una extracción de ácido fosfórico mediante un disolvente de este producto para separar las impurezas catiónicas.

1.2 - una extracción de las impurezas aniónicas del ácido fosfórico así obtenido mediante un disolvente no soluble en medio acuoso.  
25

2. Procedimiento según la reivindicación 1 donde el disolvente utilizado en la primera fase del tratamiento es un alcohol que tiene de 4 a 8 átomos de carbono.

30

3. Procedimiento según la reivindicación 1 donde el

1 disolvente del ácido fosfórico utilizado en la primera fase del tratamiento es un éter-óxido de 4 a 8 átomos de carbono.

4. Procedimiento según la reivindicación 2 donde el alcohol utilizado como disolvente es un alcohol oxo.

5 5. Procedimiento según la reivindicación 1 donde el disolvente insoluble en agua utilizado en la segunda fase del tratamiento es una amina secundaria o terciaria que comprende de 18 a 60 átomos de carbono.

10 6. Procedimiento según la reivindicación 5 donde la amina utilizada como disolvente de la segunda fase del procedimiento se disuelve en un diluyente.

7. Procedimiento según la reivindicación 6 donde la solución de amina en el diluyente se adiciona con un 5 al 20% de monoalcohol de 7 a 18 átomos de carbono.

15 8. Procedimiento según la reivindicación 7 donde el monoalcohol adicionado a la solución de amina en el diluyente es un alcohol de síntesis oxo.

20 9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8 anteriores donde el ácido fosfórico purificado obtenido se trata con peróxido de hidrógeno.

10. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la patente de invención que se solicita:  
PROCEDIMIENTO DE PURIFICACION DE ACIDO FOSFORICO POR VIA HUMEDA.

25

30

1            Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente memoria descriptiva que consta de catorce páginas mecanografiadas.

5

Madrid, 24 junio 1.975

BERNARDO UNGRIA

P.D.



10

15

20

25

30