

22 OCT. 1975

440617

P.- 61.270

MP 179/183/2
Div.I

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

A nombre de ALBRIGHT & WILSON LIMITED

entidad británica

Ent. No: e01B

establecida en P.O. Box 3, Oldbury, Warley, West
Midlands, Inglaterra.

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR ACIDO FOSFORICO
DE PROCESO HUMEDO PURIFICADO"

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

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

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

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

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

a la patente británica nº 1.112.033, describe el mismo procedimiento pero empleando una mezcla de disolventes, siendo tal mezcla un éter y una cetona, de entre las cuales se menciona específicamente la ciclohexanona.

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

10
15
20
25 También ha sido descrito en la patente británica 1.063.248 un procedimiento para eliminar ácido nítrico de una mezcla acuosa de ácido fosfórico y ácido nítrico obtenida por descomposición de fosfato mine-

5 ral con ácido nítrico. En este procedimiento se emplea una acetona para extraer el ácido nítrico, dejando el ácido fosfórico en su forma impura en la fase acuosa. Tal ácido podría solamente ser usado para la producción de fertilizantes.

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

15 El presente invento se proporciona un procedimiento para la purificación de ácido fosfórico de procedimiento húmedo que comprende poner en contacto el ácido fosfórico de procedimiento húmedo con metilisobutilcetona para dar un extracto orgánico que contiene al menos parte del H_3PO_4 presente en el ácido bruto y poner en contacto subsecuentemente el ex-

20

25

tracto con agua en una etapa para liberar un producto que consiste esencialmente en ácido fosfórico acuoso que tiene mayor pureza en relación con el ácido del procedimiento húmedo alimentado.

5 El uso de metilisobutilcetona es contrario a lo esperado, puesto que se sabe que esta cetona es útil para extraer del ácido fosfórico con fines analíticos las impurezas muy metálicas que permanecen en la fase acuosa en este procedimiento de extracción con disolventes. Se ha encontrado ahora, sin embargo, que la metilisobutilcetona tiene la ventaja de ser capaz de extraer sustancialmente todas las cantidades valiosas de H_3PO_4 de un ácido fosfórico comercial de procedimiento húmedo de aproximadamente 10 70-85% de acidez tal como se define a continuación.

15 Las cetonas de peso molecular más alto requieren una concentración más elevada de ácido fosfórico en la alimentación antes de que extraigan esta cantidad de H_3PO_4 y por lo tanto sería necesario crear una etapa adicional de concentración difícil- 20 tosa del ácido antes de emplear tal cetona. Además la metilisobutilcetona tiene la ventaja de tener un punto de inflamación más elevado en comparación con las cetonas de peso molecular inferior, aunque forma un azeótropo que tiene un punto de ebullición sufi- 25

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

El hecho de que el ácido fosfórico de acidez de calidad comercial normal pueda tener sustancialmente la totalidad de su contenido de H_3PO_4 extraído en metilisobutilcetona a temperaturas a las que es normalmente conveniente y deseable trabajar (es decir en el margen 25-50°C, en las cuales el sistema tiene una viscosidad adecuada) requeriría normalmente que se añadiera un poco de agua con

el fin de producir un refinado manejable. Esto puede conseguirse ya sea por adición de agua con o a la alimentación o más preferible por alimentación de ácido fosfórico acuoso, que ha sido empleado en una operación de borboteo para reducir el contenido de impureza del extracto, en la operación inicial en donde el ácido de procedimiento húmedo se pone en contacto con la cetona.

El ácido bruto que ha de extraerse es deseablemente de una concentración de al menos 65%, frecuentemente en el margen de 70 a 85%, preferiblemente aproximadamente 74-79%, expresado como H_3PO_4 . La acidez del ácido se define en esta Memoria como el porcentaje en peso total de las especies de H_3PO_4 y H_2SO_4 que se encuentran presentes, siendo posible esta simple adición como resultado de que tanto el H_3PO_4 como el H_2SO_4 tienen un peso molecular de 98. Por lo tanto un ácido que tenga una acidez total de H_3PO_4 de 74% y un contenido de H_2SO_4 de 5% tendría una acidez de 79%.

El ácido purificado obtenido después de una etapa de liberación en agua puede tener una acidez de 45% de H_3PO_4 .

El ácido fosfórico para la purificación de acuerdo con el invento se obtiene por filtración u

otra separación del sulfato de calcio a partir de la suspensión obtenida por el ataque de ácido sulfúrico a fosfato mineral. En tal estado contiene una amplia gama de impurezas, algunas de las cuales como los fluoruros y los sulfatos y el material orgánico disuelto pueden si se desea ser eliminadas del ácido antes de la extracción con disolvente del presente invento, otras impurezas tales como el hierro, cromo, magnesio y otros cationes metálicos, sin embargo, no son eliminables por tal tratamiento previo.

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

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

85%.

El ácido que ha de ser empleado en el procedimiento del presente invento o bien será obtenido directamente a la concentración requerida, o bien será concentrado hasta este valor, por ejemplo por evaporación al vacío antes de la purificación. El ácido de una acidez del margen de 74-79% es el ácido más comúnmente asequible comercialmente en la actualidad. Por lo tanto, por ejemplo, es usual emplear un ácido de aproximadamente 79% de acidez, por ejemplo 75% de H_3PO_4 y 4% de H_2SO_4 ó 78% de H_3PO_4 y 1% de H_2SO_4 .

El ácido del procedimiento húmedo se pone en contacto con metilisobutilcetona. La cetona de extracción se pone en contacto con el ácido fosfórico acuoso de procedimiento húmedo en una proporción en peso de más de 0,3:1 preferiblemente en el margen de 0,5 a 2,0:1, más preferiblemente en el margen de 1,0 a 1,5:1, óptimamente 1,2 a 1,4:1, para la extracción de una etapa.

Puede emplearse una proporción mayor de 2,0:1 pero podría dar como resultado una necesidad de recipientes más grandes. Se ha encontrado que puede obtenerse un ácido fosfórico acuoso de la pureza más elevada en una instalación de tamaño mínimo por

unidad de producción de H_3PO_4 si la fase de cetona contiene de 28 a 40% en peso de H_3PO_4 .

5 El contacto del ácido con la cetona se efectúa en un equipo convencional tal como mezcladores-sedimentadores o columnas rellenas en contracorriente. Puede emplearse un aparato alternativo para realizar el contacto tal como una placa de tamices o un disco rotatorio.

10 Si se requiere un ácido fosfórico de pureza elevada el extracto que contiene el H_3PO_4 se hace luego burbujear repetidamente poniéndolo en contacto con una pequeña cantidad de un líquido de burbujeo que preferiblemente es una solución acuosa de ácido fosfórico de alto grado de pureza con el fin
15 de extraer las impurezas catiónicas en la fase acuosa de ácido fosfórico. Alternativamente puede emplearse agua que reextrae parte del H_3PO_4 en el primer contacto, la cual puede ser luego puesta en contacto con extracto impuro adicional en contacto con el
20 cual actúa como líquido de borboteo de ácido fosfórico. El ácido fosfórico empleado para borboteo debe tener un contenido de impurezas suficientemente bajo para permitir extraer las impurezas del extracto cetónico. También debe tener un contenido de H_3PO_4
25 menor de 56% para con el fin de evitar la transferen-

cia de H_3PO_4 desde el líquido de borboteo al extracto. Puede ser o bien ácido obtenido por el procedimiento térmico o por un procedimiento húmedo que cumpla completamente con las condiciones anteriores.

5 Convenientemente es el ácido purificado recirculado desde la operación de liberación del procedimiento. La cantidad de ácido fosfórico empleada o producida por la extracción parcial del H_3PO_4 en agua y empleada en calidad de líquido para borbotear el extracto orgánico será normalmente al menos en cantidad de 10%
10 de la cantidad de H_3PO_4 presente en la fase orgánica. Preferiblemente se encuentra en el margen de 30-50%. Es decir la proporción en peso de líquido de tratamiento a extracto es normalmente de 0,25 a 0,5:1 del
15 ácido que tiene un contenido de H_3PO_4 de aproximadamente 56%. Después de lavar el ácido fosfórico se libera de la fase orgánica poniéndolo en contacto con agua en una etapa. La cantidad de agua empleada debe ser tal que sustancialmente la totalidad del ácido
20 fosfórico pase a la fase acuosa desde la fase orgánica. Deseablemente no más del 3%, preferiblemente no más del 1% de las cantidades valiosas de H_3PO_4 serán retenidas en la fase orgánica. El contenido de
25 H_3PO_4 del ácido fosfórico acuoso en una operación de liberación de una etapa estará en el margen del 44 al

46%, dependiendo de la temperatura empleada. Si se desea agua a temperaturas distintas de 20°C pueden emplearse por ejemplo condensados obtenidos a partir de un extractor de calor tales como los empleados para los concentradores de vacío. Típicamente serán empleadas temperaturas en el margen de 20 a 40°C para la etapa de liberación. Aunque el ácido de estas concentraciones puede usarse directamente para cierto número de aplicaciones, normalmente es deseable concentrarlo si ha de ser transportado. La cantidad de agua empleada para la liberación de una etapa satisfactoria se encuentra normalmente en el margen de 0,2 a 0,4:1, basada en el peso del extracto. Sin embargo, debe entenderse que si se desea ácido más diluido puede emplearse más agua.

El producto final obtenido puede contener una pequeña cantidad del disolvente cetónico empleado. Este puede ser liberado por ejemplo por destilación, si se desea. El procedimiento del invento, por lo tanto produce normalmente dos corrientes de ácido fosfórico, una obtenida por el disolvente que contiene aproximadamente 50-70% del H_3PO_4 presente en el material de partida y que tiene un contenido metálico total menor de 100 ppm con respecto al H_3PO_4 , y una menos pura que contiene fosfato no extraído en la fase

orgánica que es adecuada para el empleo en la producción de fertilizantes. Alternativamente puede producirse una corriente menos pura que contiene por ejemplo 95% del contenido de H_3PO_4 inicial, empleando una concentración alta del ácido de alimentación y poco o nada de borboteo.

El procedimiento del invento se ilustra por el siguiente Ejemplo:

En el Ejemplo el ácido de alimentación empleado tenía la siguiente composición:

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

El disolvente de extracción era metilisobutilcetona.

El procedimiento se describe con referencia al diagrama de procesos de la Figura 1. Dicha figura ilustra un procedimiento en el cual tanto la extracción inicial del H_3PO_4 en metilisobutilcetona como la liberación final en agua son ambas conseguidas empleando un mezclador-sedimentador de una etapa (1 y 2 respectivamente en la figura). El extracto disolvente se separa del refinado acuoso y es borboteado al ser hecho pasar a través de una serie de mezclador-

res-sedimentadores, 3, para extraer las impurezas catiónicas del extracto disolvente. El líquido de borboteo empleado es el ácido purificado obtenido del mezclador-sedimentador 2, de liberación.

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

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

El producto tenía un análisis de:

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

La presente solicitud que corresponde a la
presentada en Bran Bretaña, el 26 de Abril de 1.972,
bajo el Número 19476/72, se acoge a los beneficios
del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad
Industrial.

5

10

: e REIVINDICACIONES e

15

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 siguien-
tes:

20

1ª.- Un procedimiento para preparar un ácido
fosfórico de proceso húmedo purificado a partir de
ácido fosfórico de proceso húmedo bruto que comprende
poner en contacto el ácido fosfórico de proceso húmedo
en una etapa con metilisobutilcetona para dar un ex-
tracto orgánico que contiene al menos parte del H_3PO_4

25

en el ácido bruto y a continuación poner en contacto el extracto, en una etapa, con agua para liberar un producto que consiste esencialmente en ácido fosfórico acuoso de pureza aumentada con relación al ácido de proceso húmedo de alimentación.

5

2ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en donde el ácido de proceso húmedo bruto tiene una acidez de 65-85%.

10

3ª.- Un procedimiento según la reivindicación 2ª, en donde el ácido de proceso húmedo bruto tiene una acidez de 70 a 85%.

4ª.- Un procedimiento según la reivindicación 3ª, en donde el ácido bruto tiene una acidez de 74 a 79%.

15

5ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 4ª, en donde la extracción del H_3PO_4 del ácido de proceso húmedo en metilisobutilcetona se lleva a cabo a una temperatura de 25 a 50°C.

20

6ª.- Un procedimiento según la reivindicación 5ª, en donde la extracción se efectúa a 35-40°C.

25

7ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 6ª, en donde la metilisobutilcetona pone en contacto con la alimentación de

ácido fosfórico de proceso húmedo en una cantidad de 0,5 a 2,0:1 en peso.

5 8ª.- Un procedimiento según la reivindicación 7ª, en donde la acetona se pone en contacto con la alimentación de ácido fosfórico de proceso húmedo en una relación de 1,0 a 1,5:1 en peso.

10 9ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el contenido de H_3PO_4 en la fase de cetona es de 28-40% en peso.

15 10ª.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 9ª, en donde el extracto de ácido fosfórico en la cetona se somete a una operación de borboteo antes de ponerlo en contacto con agua suficiente para permitir la liberación de ácido fosfórico desde la fase orgánica.

20 11ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 10ª, en donde el líquido de borboteo después del contacto con el extracto y que contiene impurezas se alimenta a una primera etapa del procedimiento en la cual el ácido fosfórico se pone primeramente en contacto con la cetona con el fin de favorecer la formación de un refinado acuoso.

25 12ª.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 10ª y 11ª, en donde

el líquido de borboteo es ácido fosfórico de mayor
pureza que la del ácido fosfórico presente en el ex-
tracto orgánico y se emplea en una cantidad de
5 H_3PO_4 de 30-50% en peso de la cantidad de H_3PO_4 pre-
sente en el extracto orgánico.

13ª.- Un procedimiento para preparar ácido
fosfórico de proceso húmedo purificado.

10 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.

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

Madrid, 22 OCT. 1975

P.A.

Alberto de Elzaburu
Por Poder

17.10.75/REA.-

FIG. 1

