



ESPAÑA

449103 ⁽¹⁰⁾ ES ⁽¹¹⁾ 7103 ⁽¹⁰⁾ A1
NUMERO'
FECHA DE PRESENTACION

PATENTE DE INVENCION

⁽³⁰⁾ PRIORIDADES: ⁽³¹⁾ NUMERO P 25 28 895.3	⁽³²⁾ FECHA 28 junio 1975	⁽³³⁾ PAIS Alemania
---	--	----------------------------------

15 ABR. 1977

⁽⁴⁷⁾ FECHA DE PUBLICIDAD	⁽⁵¹⁾ CLASIFICACION INTERNACIONAL C01B	⁽⁶²⁾ PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
-------------------------------------	---	---

⁽⁶⁴⁾ TITULO DE LA INVENCION

PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE SOLUCIONES DE FOSFATOS DE METALES ALCALINDOS CON BAJOS CONTENIDOS DE VANADIO

⁽⁷¹⁾ SOLICITANTE (S)

Hoechst Aktiengesellschaft

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

D 6230 Frankfurt/Main-80 (Alemania)

⁽⁷²⁾ INVENTOR (ES)

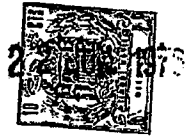
Dr. Heinz Harnisch, Dr. Klaus-Peter Ehlers y Dr. Klaus Schrödter

⁽⁷³⁾ TITULAR (ES)

La misma solicitante

⁽⁷⁴⁾ REPRESENTANTE

D. Carlos Fernández Candelas



El presente invento concierne a un procedimiento para la preparación de soluciones de fosfatos de metales alcalinos con bajos contenidos de vanadio a partir de ácidos fosfóricos denominados de procedimiento en húmedo, que contienen vanadio y hierro, por transformación del hierro y del vanadio desde sus etapas de oxidación más elevadas a etapas de oxidación más bajas con ayuda de un agente reductor, por neutralización de los ácidos con lejías de metales alcalinos y/o carbonatos de metales alcalinos hasta llegar a valores de pH de al menos 3 y por separación de los precipitados que se forman en tal caso.

Soluciones de fosfatos de metales alcalinos son transformadas técnicamente, de modo principal, en fosfatos condensados de metales alcalinos, especialmente difosfatos y trifosfatos. Estos últimos constituyen un importante componente de casi todos los tipos conocidos de agentes de lavado. Es sabido que determinados vestigios de metales pesados - entre ellos especialmente vanadio - comunican a los fosfatos condensados, en sí incoloros, coloraciones que perjudican grandemente la calidad de los productos.

Acidos fosfóricos que son preparados por vía húmeda a partir de ortofosfatos, contienen junto con muchas otras impurezas, hasta 1.000 ppm. de vanadio, referido a los correspondientes contenidos de P_2O_5 . La eliminación de estas cantidades de vanadio durante la purificación de los ácidos por neutralización constituye desde hace largo tiempo un problema especial.

Es sabido que el vanadio, en el transcurso de la neutralización de los ácidos fosfóricos brutos, puede ser precipi-

tado en forma de compuesto complejo insoluble de fosfato de hierro y vanadilo. Es una condición previa para ello el que durante la neutralización de los ácidos fosfóricos brutos exista en los ácidos un contenido suficientemente elevado de iones hierro divalente (ferrosos). Al mismo tiempo, el vanadio debe presentarse en sus etapas de oxidación inferiores, por ejemplo la etapa cuarta o la tercera, lo cual es establecido de antemano por la presencia de los iones ferrosos. La generación de un nivel de iones ferrosos suficientemente elevado en ácidos fosfóricos brutos no pudo ser resuelta satisfactoriamente hasta ahora, a pesar de los intensos trabajos, que se expresaron en un gran número de publicaciones.

De acuerdo con la memoria de patente alemana 1.065.388 se intentó ya mezclar el ácido fosfórico bruto, antes de o durante la neutralización, con hierro metálico, zinc o ferrosulfato. En tal caso resulta un denominado "complejo de vanadio reducido", que precipita en el transcurso de la neutralización en forma de precipitado insoluble y puede ser separado de la solución purificada de fosfatos de metales alcalinos. Es una desventaja de este modo de procedimiento el hecho de que por el hierro añadido en cantidades de 0,17 a 0,25 kg por cada 100 kg de P_2O_5 sean fijadas considerables cantidades de P_2O_5 , lo cual conduce a un considerable perjuicio para el rendimiento. Las adiciones metálicas producen además de ello un desprendimiento de hidrógeno, cuya manipulación carente de peligro en la técnica a gran escala exige un gasto adicional en aparatos.

Otro método para la generación de un nivel de iones



ferrosos suficientemente elevado, consiste en transformar en la segunda etapa de oxidación el hierro de la tercera etapa de oxidación que se encuentra en el ácido, mediante adición de un agente reductor apropiado, No obstante, tal como es sabido, esta
5 operación es difícil, ya que el hierro en la tercera etapa de oxidación está fijado de modo complejo por ácido fosfórico y correspondientemente es extremadamente estable en este estado.

En la memoria de patente austriaca 151.948 se describe un procedimiento, en el cual la reducción se lleva a cabo con
10 ayuda de sulfuros de metales alcalinos o de sulfuro de hidrógeno. Este modo de procedimiento es complicado y largo. Con el fin de poder aprovechar plenamente el sulfuro de hidrógeno, los componentes deben ser reunidos bajo presión o conducidos en contracorriente uno hacia otro, lo cual de nuevo exige un considerable
15 gasto en aparatos. Para efectuar la reducción lo más completa que sea posible del hierro existente se necesitan tiempos de reacción de varias horas. Además de ello, el sulfuro de hidrógeno es un peligroso veneno, que en cantidades considerables sólo puede ser empleado adoptando reglamentaciones de precaución
20 especiales.

Además, en la memoria de patente alemana 1.567.619 se propuso ya reducir el hierro con ayuda de ditionitos. En tal caso, no obstante, para lograr una reducción lo más cuantitativa que sea posible, se necesitan cantidades relativamente grandes
25 de ditionito. Tal método es poco rentable, en atención al elevado precio de los ditionitos. Además de ello, los ditionitos son fuertemente higroscópicos y fácilmente descomponibles, lo

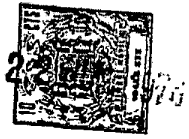


cual limita grandemente su posibilidad de utilización en la técnica.

Es misión del presente invento transformar, de un modo técnicamente sencillo y al mismo tiempo rentable, el hierro de los ácidos fosfóricos brutos de modo total desde la tercera etapa de oxidación a la segunda etapa de oxidación y al mismo tiempo transformar el vanadio desde la quinta etapa de oxidación a una de sus etapas de oxidación más bajas, y por consiguiente proporcionar las condiciones previas para que el vanadio, en el transcurso de la subsiguiente neutralización de los ácidos brutos, pueda precipitar casi cuantitativamente de las soluciones y pueda ser separado por filtración.

Esta misión se resuelve de acuerdo con el invento utilizando en calidad de agente reductor la sal sódica del ácido hidroximetanosulfínico.

La ventaja del modo de trabajo de acuerdo con el invento consiste en que la sal sódica del ácido hidroximetanosulfínico posee un efecto reductor esencialmente mayor que el de todos los productos hasta ahora utilizados para el mismo fin. Se ha encontrado que en tal caso, para la reducción de 1 mol de hierro se necesitan como máximo sólo alrededor de 0,6 moles de agente reductor. En comparación con ello, en el caso de utilizarse ditionito de sodio se necesitan aproximadamente 1,1 moles del agente reductor por cada mol de hierro. Referido a un ácido fosfórico bruto con un contenido de hierro trivalente (férrico) de 0,5 % en peso, referido a P_2O_5 , esto significa comparativamente que por cada 100 kg de P_2O_5 han de utilizarse 0,5 kg de



la sal sódica del ácido hidroximetanosulfínico, por el contrario han de utilizarse no obstante 1,7 kg de ditionito de sodio, para transformar el hierro y el vanadio totalmente en las etapas de oxidación más bajas.

5 Otra ventaja más del procedimiento según el invento consiste en la manipulación carente de peligro y libre de molestias del agente reductor. Mientras que, por ejemplo, los ditionitos poseen un intenso olor inherente y se descomponen en presencia del aire, la sal sódica del ácido hidroximetanosulfínico es un polvo blanco carente de olor, que es estable durante largo tiempo bajo la influencia del aire y por lo tanto puede ser dosificado sin perturbaciones en la técnica.

10

Finalmente, hay que hacer resaltar además el hecho de que con el nuevo modo de trabajo los tiempos de reacción son muy cortos y no se necesita de ninguna particularidad en cuanto a aparatos.

15

La dosificación del agente reductor según el invento para formar el ácido fosfórico puede efectuarse o bien directamente o bien en estado disuelto en lejía de sosa al 10 hasta 30% en peso. Soluciones alcalinas de la sal sódica del ácido hidroximetanosulfínico son estables a lo largo de varios días sin menoscabo de su poder reductor.

20

Preferiblemente, se emplea la sal sódica del ácido hidroximetanosulfínico en cantidades de 600% hasta 1.000%, referido al vanadio existente en el ácido fosfórico.

25

En el caso de añadirse lejía de metal alcalino y/o carbonatos hasta valores de pH de al menos 3, y de separarse

el precipitado formado de este modo, se producen soluciones de fosfatos de metales alcalinos cuyo contenido de V, referido a P_2O_5 , son menores de 20 ppm. Tales soluciones de fosfatos de metales alcalinos son idóneas de modo especial para la preparación de fosfatos condensados de metales alcalinos, incoloros.

Ejemplo 1.

320 g de un ácido fosfórico obtenido a partir de fosfato de Khouribga con 31,3% en peso de P_2O_5 , 0,17% en peso de Fe y 130 ppm de V, son calentados a 80°C y a continuación mezclados, agitando, con 540 g de la sal sódica del ácido hidroximetanosulfínico ($NaSO_2-CH_2OH$). Luego la solución es neutralizada con lejía de sosa (al 50% en peso) hasta que todo el ácido fosfórico se presenta en forma de fosfato disódico, y se separa por filtración el precipitado formado. La solución producida de este modo contiene 20,7% en peso de P_2O_5 y 2 ppm de V, referido a P_2O_5 .

Ejemplo 2.

350 g de un ácido fosfórico bruto obtenido a partir de fosfato de Kola con 28,6% en peso de P_2O_5 , 0,19% en peso de Fe y 100 ppm de V, son calentados a 80°C y mezclados, agitando, con 3 g de una lejía de sosa al 10% en peso con 600 mg de la sal sódica del ácido hidroximetanosulfínico. A continuación se efectúa neutralización del ácido fosfórico con lejía de sosa al 50% en peso, hasta que el ácido se presenta en forma de una mezcla de 66,6% en peso de fosfato monosódico y 33,3% en peso de fosfato disódico. Tras separar el precipitado aislado, la solución es concentrada hasta sequedad y el residuo es atempe-



rado durante aproximadamente 2 horas a 400°C. El trifosfato de sodio formado en tal caso contiene 57,6% en peso de P_2O_5 y 5 ppm de V, referido a P_2O_5 . El grado de blancura del producto, medido frente a MgO puro según análisis con longitudes de onda de 427 y 577 nm, es de 96,2% o respectivamente 97,5%.

--- N O T A ---

Se reivindica como nuevo y de propia invención.

1. Procedimiento para la preparación de soluciones de fosfatos de metales alcalinos con bajos contenidos de vanadio a partir de ácidos fosfóricos denominados de procedimiento en húmedo, que contienen vanadio y hierro, por transformación del hierro y del vanadio desde sus etapas de oxidación más elevadas a etapas de oxidación más bajas con ayuda de un agente reductor, neutralización de los ácidos con lejías de metales alcalinos y/o con carbonatos de metales alcalinos hasta valores de pH de al menos 3 y por separación de los precipitados formados en tal caso, caracterizado porque en calidad de agente reductor se utiliza la sal sódica del ácido hidroximetanosulfínico.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque en calidad de agente reductor se emplea una solución de la sal sódica del ácido hidroximetanosulfínico en lejía de sosa al 10 hasta 30% en peso.
3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado



22
porque la sal sódica del ácido hidroximetanosulfínico se emplea en cantidades de 600% hasta 1.000%, referido al vanadio existente en el ácido fosfórico.

4. PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE SOLUCIONES DE FOSFATOS
5 DE METALES ALCALINOS CON BAJOS CONTENIDOS DE VANADIO.

Tal como se describe y reivindica en la presente Memoria Descriptiva, que consta de nueve hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 22 JUN 1976

CARLOS FERNÁNDEZ CASDELAN
P P

