



10 ES	11 NUMERO	10 A I
	21 450.702	
22	FECHA DE PRESENTACION	

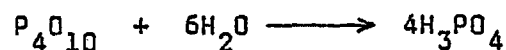
**PATENTE DE INVENCION**

30 PRIORIDADES: 31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
604.519	14.8.75	EE.UU. de A.
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL CO1B	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
54 TITULO DE LA INVENCION PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE ACIDO FOSFORICO DE GRAN PUREZA. E 6061.1977		
71 SOLICITANTE (S) STAUFFER CHEMICAL COMPANY		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE Westport, Connecticut 06880 EE.UU. de A.		
72 INVENTOR (ES) Mazin Rida Irani		
73 TITULAN (ES)		
74 REPRESENTANTE D. JOSE MIGUEL GOMEZ-ACEBO Y POMBO		

Procedimiento para purificar ácido fosfórico de proceso húmedo hasta un ácido fosfórico de calidad alimenticia mediante una secuencia de etapas que incluya extracción, neutralización parcial, dilución con agua, contacto con carbón activo, neutralización a un pH comprendido entre aproximadamente 5 y aproximadamente 9, contacto con carbón activo, contacto con un fosfato alcalino-térreo insoluble, reconversión a un ácido fosfórico purificado de calidad alimenticia y recogida del ácido resultante.

La presente invención se refiere a un procedimiento para purificar ácido fosfórico de proceso húmedo y mas particularmente a la purificación de ácido fosfórico de proceso húmedo a ácido fosfórico de calidad alimenticia.

Hasta hace poco tiempo, todo el ácido fosfórico puro adecuado para ser aplicado en productos alimenticios era manufacturado por la hidratación de anhídrido fosfórico obtenido por la oxidación de fósforo elemental:



En este proceso, el anhídrido fosfórico formado se hidrata inmediatamente en el sistema de reacción en el que se quema el fósforo. El ácido obtenido, conocido como "ácido térmico", se trata a continuación con sulfuro de hidrógeno o bisulfuro sódico para eliminar impurezas de metales pesados como sulfuros de metales pesados. Tras filtración, el ácido puede ser diluido a 75,80 - 85 % de  $H_3PO_4$  para aplicaciones convenientes.

Los inconvenientes del método térmico son la necesidad de un capital de equipo relativamente elevado, grandes cantidades de energía eléctrica y control de la contaminación. Debido a la gran diferencia entre el precio del ácido fosfórico de proceso húmedo y el precio del ácido electrotérmico, fabricado a partir de fósforo elemental, la purificación del ácido fosfórico de proceso húmedo ha recibido una atención creciente.

La producción de ácido fosfórico de "proceso húmedo" por tratamiento de rocas de fosfato con ácido sulfúrico es bien conocida en el arte y está descrita por ejemplo por Waggaman, Phosphoric Acid, Phosphates and Phosphatic Fertilizers, páginas 174 - 209, Hafner Publishing Company (2ª edición, 1969). La producción de ácido fosfórico de proceso húmedo por tratamiento de rocas de fosfato con otros ácidos diferentes del ácido sulfúrico, tales como ácido clorhídrico y ácido nítrico es también bien conocida en el arte y está descrita por Slack, Phosphoric Acid, volumen 1, parte 2, páginas 889 - 926, Marcel Dekker, Inc. (1968).

Sin tener en cuenta qué tipo de ácido es usado para producir el ácido fosfórico de proceso húmedo, una considerable cantidad de impurezas orgánicas e inorgánicas disueltas y en suspensión tales como sílice, aluminio, magnesio, vanadio, fluor, cloro, calcio, arsénico, plomo, hierro y otros están contenidas en el ácido. El ácido fosfórico de proceso húmedo resultante, contaminado por las impurezas anteriormente citadas, tiene usos relativamente limitados, en primer lugar en la industria de fertilizantes donde tales impurezas no solamente no son perjudiciales sino que pueden ser consideradas como fuente deseable de elementos en trazas.

El arte previo contiene métodos para purificar ácido fosfórico de proceso húmedo, no obstante, estos métodos no son completamente satisfactorios, en primer lugar debido al hecho de que éstos no producen ácido fosfórico tan puro como el producido por el proceso térmico bien conocido. Además, estos procesos del arte previo son costosos y pesados y debido a que ciertas etapas, tales como centrifugación, destilación y semejantes, requieren grandes cantidades de energía y equipo costoso, estos procedimientos no son económicos.

Por tanto era un objetivo de la industria del ácido fosfórico proveer un método económicamente efectivo para purificar ácido fosfórico de proceso húmedo para obtener un producto que puede ser usado en productos alimenticios y farmacéuticos, cuya pureza es un requisito crítico.

The Food Chemicals Codex, 2ª edición (1972), publicado por la National Academy of Sciences en Washington.D.C. ha resumido una lista de normas para productos químicos de calidad alimenticia que ha recibido reconocimiento oficial por la Food & Drug Administration. De la pág. 616 se han sacado los requisitos para ácido fosfórico de calidad alimenticia como sigue:

Una solución de  $H_3PO_4$  incolora, inodora, usualmente disponible en concentraciones que van del 75 % al 85 %. Es miscible con agua y con alcohol.

Normas.

Análisis: No inferior al mínimo o dentro del rango de porcentaje reivindicado por el vendedor.

Límites de impurezas.

Arsénico (como As). No mas de 3 partes por millón (0,0003 por ciento).

Fluor: No mas de 10 partes por millón (0,001 por ciento).

Metales pesados: (como Pb). No mas de 10 partes por millón (0,001 por ciento).

5 La presente invención ha conseguido un método eficiente y economicamente comerciable para putificar ácido fosfórico de proceso húmedo a ácido de calidad alimenticia. Está caracterizado por elevados rendimientos, no es dependiente de energía y es simple de realizar. Además, todos los materiales pueden ser reutilizados generalmente tras acondicionamiento.

10 De acuerdo con la presente invención, un ácido de proceso húmedo que tiene una concentración del 40 % aproximadamente al 64 % aproximadamente de  $P_2O_5$  se purifica a un ácido fosfórico de calidad alimenticia por una secuencia de etapas que incluye extracción del ácido de proceso húmedo, neutralización parcial, dilución o rebajado con agua, contacto con carbón activo, neutralización a pH comprendido entre aproximadamente 5 y aproximadamente 9, contacto con carbón activo, contacto con un fosfato alcalino-térreo insoluble, re-conversión a un ácido fosfórico de calidad alimenticia y recogida del ácido producto.

15 Otra ventaja del procedimiento de la presente invención es su versatilidad en la purificación de ácido fosfórico de proceso húmedo producido a partir de rocas calcinadas o sin calcinar. Acido fosfórico preparado a partir de rocas de fosfato sin calcinar (ácido negro) tiene generalmente un contenido en carbón orgánico de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 0,6 %, con un promedio de aproximadamente 0,3 % en peso. La calcinación de la roca de fosfato disminuye su contenido orgánico. Se ha encontrado que estas impurezas orgá-

nicas eran solubles en los disolventes usuales en el procedimiento de la presente invención.

Disolventes orgánicos convenientes para la extracción del ácido fosfórico de proceso húmedo a partir de mezclas de reacción acuosas son aquellos capaces de disolver ácido fosfórico concentrado pero que tienen una miscibilidad limitada con agua con o sin ácido fosfórico disuelto.

Una representación de disolventes convenientes para uso en el procedimiento de la presente invención puede ser averiguada por referencia a los datos de miscibilidad mutua de disolventes y agua, que es bien conocida en el arte y puede conseguirse en la literatura, por ejemplo en Solubilities of Organic Compounds de Sedell, 3ª edición, volumen 2 (1941), D. Van Nostrand Company, Inc. New York y Landolt-Bornstein, Physikalisch-Chemische Tabellen (1912), Julius Springer, Berlín, Alemania Federal.

Disolventes particulares dentro de la definición anterior son, por ejemplo, los alcoholes, éteres, ésteres y cetonas alifáticas inferiores de miscibilidad mutua limitada con agua, tales como alcoholes, incluyendo alcoholes cíclicos usados solos o en mezclas, triálquil fosfatos, particularmente aquellos que contienen 2 a 8 átomos de carbono en los grupos alquilo individuales, tales como fosfato de tributilo y mezclas de los mismos.

Cuando se usa un alcohol para contactar el ácido fosfórico de proceso húmedo en la etapa de extracción inicial, es preferible emplear un alcohol que contenga de 5 a 8 átomos de carbono. Alcoholes que contienen 4 átomos de carbono tales como alcohol butílico pueden usarse igualmente, pero su uso requiere una operación adicional subsecuente para fi-

nes de reciclo y reutilización.

Esta operación adicional envuelve secado, cambio iónico, destilación o una combinación de estas operaciones. Por otra parte, alcoholes que tienen mas de 8 átomos de carbono son demasiado viscosos y de uso economicamente impracticable. Ejemplos de alcoholes que contienen 5 a 8 átomos de carbono convenientes para uso en la presente invención son alcohol amílico, isoamílico, n-pentílico, 2-metil-1-butanol, hexanol, heptanol, octanol, sus isómeros y mezclas de los alcoholes anteriormente citados.

La relación en peso disolvente/ácido utilizada en el contacto del alcohol con el ácido de proceso húmedo puede variarse dentro del rango de aproximadamente 4 a 1 hasta aproximadamente 1 a 2. Es preferible operar en el rango de aproximadamente 3 a 1 hasta aproximadamente 1 a 1. Mas preferible es una relación en peso de aproximadamente 2 a 1.

Las relaciones preferidas están dictadas por un balance de dos efectos opuestos. Así, cuando la cantidad relativa de disolvente empleado disminuye, la concentración del ácido después de rebajado con agua queda aumentada. Esto es deseable naturalmente. No obstante, contrariamente a este efecto, valores inferiores de  $P_2O_5$  son extraídos del ácido alimentado. Por lo tanto, cuanto mayor sea la concentración de  $P_2O_5$  del producto rebajado, menores serán los valores de  $P_2O_5$  totales recuperados.

Adicionalmente, la relación disolvente/ácido tiene un efecto pronunciado en el nivel de eliminaciones de impurezas. Por ejemplo, usando n-heptanol como disolvente y un ácido fosfórico de proceso húmedo con 55,7 % de  $P_2O_5$  y manteniendo las restantes variables constantes, cuando se cambia

la relación en peso disolvente/ácido de 2 a 1 a 1 a 2, se reduce la cantidad de  $P_2O_5$  extraída del 72 al 48 % en una sola etapa de extracción. La eliminación de impurezas correspondiente queda disminuída del 64 al 49 % para Fe, del 68 al 66 % para el Al y del 96 al 85 % para el Mg.

Las impurezas eliminadas durante la etapa de contacto alcohol-ácido incluyen sílice, fosfatos metálicos y yeso junto con algo de ácido. Debe entenderse que el término "eliminación de impurezas" tal como se usa en el contexto de esta invención no implica necesariamente una eliminación total. El contacto del ácido con el alcohol en la etapa de extracción se verifica generalmente a temperaturas comprendidas entre aproximadamente 40° F y aproximadamente 150° F, preferiblemente entre aproximadamente 21° C. y aproximadamente 49° C.

En la etapa de neutralización parcial, se usa un reactivo alcalino para neutralizar parcialmente el ácido fosfórico. El reactivo alcalino se añade en ligero exceso sobre la cantidad necesaria para precipitar impurezas metálicas tales como sulfatos y fluorsilicatos.

En general, es preferible usar un hidróxido o carbonato de metal alcalino o amoníaco, no obstante el catión de metal alcalino usado a lo largo del proceso debe ser consistente. Así, puede usarse hidróxido sódico concentrado, carbonato sódico anhidro o mezclas de éstos. La cantidad de reactivo alcalino empleada en la etapa de neutralización parcial puede variar de aproximadamente 1 a aproximadamente 10 %, preferentemente de aproximadamente 3 a aproximadamente 7 % en peso del total de  $P_2O_5$  en el ácido de partida.

El ácido fosfórico parcialmente neutralizado es

5 extraído entonces del alcohol por dilución con agua. Esto se-  
para el alcohol del ácido. La cantidad de agua usada en la  
etapa de dilución o extracción está dictada por la concentra-  
ción de ácido en la fase disolvente/alcohol, pero generalmen-  
te será una cantidad que rendirá un ácido que tenga una con-  
centración que varía desde aproximadamente 5 hasta aproxima-  
mente 30 % de  $P_2O_5$ . El alcohol que es separado puede reciclar  
se a la fuente de alcohol. Una dilución del ácido a una con-  
centración menor es ventajosa puesto que cuanto menor sea su  
10 viscosidad mas fácil es su tratamiento en las etapas subse-  
cuentes de purificación y reduce la tendencia del ácido a per-  
judicar el equipo operatorio.

En general, la relación en peso ácido parcial-  
mente neutralizado/agua usada en la etapa de dilución o ex-  
15 tracción puede variar entre los límites de aproximadamente 1  
a 1 y aproximadamente 10 a 1 dependiendo del número de etapas  
de extracción. Debe elegirse una relación que proporcione una  
extracción de aproximadamente 90 % del  $P_2O_5$  de la fase al-  
cohol/disolvente a la fase acuosa. Para una, dos o tres eta-  
20 pas de extracción, las relaciones preferidas son aproxima-  
damente 2 a 1, 5,5 a 1 y aproximadamente 6,5 - 7,5 a 1 respecti-  
vamente.

La etapa de dilución o extracción del procedi-  
miento puede efectuarse a temperaturas comprendidas entre 4,4  
25 y 65,62 C. aproximadamente y preferentemente comprendidas en-  
tre 21 y 492 C. aproximadamente.

En una forma preferida de realización del pro-  
cedimiento, las fases ácido previamente neutralizado y agua  
se mezclan durante un período de aproximadamente 2 a aproxima-  
30 damente 15 minutos, mas preferiblemente de aproximadamente 5

a aproximadamente 10 minutos y después se deja reposar durante un período de aproximadamente 20 a aproximadamente 90 minutos.

5 El ácido fosfórico diluido, tras separación de las partículas suspendidas que pueden contener, se pone en contacto con carbón activo.

10 El objeto de la etapa de neutralización es el de producir fosfatos solubles que quedan en disolución y el de precipitar sales de metales indeseables tales como zinc, cadmio, níquel, vanadio, cobre, aluminio, magnesio y semejantes, en forma de fosfatos, carbonatos y óxidos hidratados. Un objeto adicional de la etapa de neutralización es el de permitir el uso de carbón activo en una etapa subsecuente de forma que opere de una forma mas efectiva, por ejemplo en una solución neutra o casi neutra.

15 En general la neutralización del ácido fosfórico puede efectuarse en al menos tres vías. El primer método de neutralización del ácido fosfórico se efectúa por contacto con un álcali tal como hidróxido sódico, carbonato sódico, bicarbonato sódico, hidróxido potásico, carbonato potásico, bicarbonato potásico, amoníaco, hidróxido amónico, carbonato amónico, bicarbonato amónico y otros álcalis equivalentes en cantidad suficiente como para producir un fosfato alcalino soluble en el margen de pH deseado. Igualmente pueden usarse mezclas de aniones para el catión individual.

25 La solución de fosfato alcalino puede ser una mezcla de fosfatos mono y dialcalinos, cuya existencia y proporción depende del pH particularmente alcanzado. Por ejemplo, cuando se usa un álcali tal como carbonato sódico, hidróxido sódico o mezclas de éstos para alcanzar un pH de 6,55 con una

30

concentración original de  $P_2O_5$  del 25 %, resultará una relación molar de fosfato mono y disódico de aproximadamente 1 : 2

5 El ácido fosfórico crudo puede ser neutralizado también hasta el pH apropiado por contacto con una resina intercambiadora de iones cargada con sodio, potasio o amonio para elevar el pH hasta el de una solución de sales de fosfato alcalino. El catión alcalino particular se elige de acuerdo con el fosfato alcalino deseado.

10 El contacto del ácido fosfórico con la resina intercambiadora de iones cargada con metal alcalino puede efectuarse en una columna, o las partículas de resina intercambiadora de iones pueden mezclarse directamente con la solución de fosfato. Si se elige la mezcla directa de las partículas de resina intercambiadora de iones, entonces es precisa  
15 una operación de separación para eliminar las partículas de resina previo a tratamientos ulteriores de la solución de fosfato. Esto puede ir acompañado convenientemente de tamizado, filtración, centrifugación y similar.

20 Durante el contacto del ácido fosfórico con la resina intercambiadora de iones cargada de metal alcalino, iones hidrógeno del ácido fosfórico reemplazan los iones alcalinos de la resina, de modo que la convierten de la forma de metal alcalino a la forma cargada con hidrógeno. La resina intercambiadora de iones convertida a la forma cargada con hidrógeno puede ser usada en una etapa ulterior para convertir nuevamente la solución de fosfato alcalino en ácido fosfórico.  
25

30 Alternativamente, la neutralización del ácido fosfórico por medio de intercambio iónico puede ser efectuada por electrodiálisis. El ácido fosfórico se coloca en una cámara en la que los electrolitos son transferidos a través de

una membrana semi-permeable ión-selectiva para efectuar la neutralización por medio de energía eléctrica. Este procedimiento es bien conocido en el arte y está descrito, por ejemplo, en la Encyclopedia of Chemical Technology de Kirk-Othner, 2ª edición, volumen 7, páginas 846 - 865 (Interscience 1963).

Las sales metálicas indeseables que precipitan durante la etapa de neutralización pueden separarse por tamizado, filtración, centrifugación u otros medios equivalentes. La solución de fosfato resultante se pone entonces en contacto con carbón activo por paso por una columna de carbón activo o por mezcla directa con partículas de carbón activo. La finalidad de esta etapa de carbón activo es la de eliminar material orgánico de alto peso molecular que tiene la tendencia de producir un grado indeseable de color oscuro.

Velocidades de paso recomendadas, cuando se opera con una columna de carbón activo pueden variar desde aproximadamente 5 hasta aproximadamente 50 mililitros de ácido por minuto y por cada 6,45 cm<sup>2</sup> de columna en condiciones ambientales. Es especialmente preferido operar con una velocidad de paso de aproximadamente 15 ml. por minuto y por cada 6,45 cm<sup>2</sup> de columna. En general operando a temperaturas elevadas, tal como aproximadamente 60° C. se aumenta la eficacia de la columna.

La solución de fosfato resultante está en este momento con un nivel de grado técnico y puede usarse para cualquier finalidad deseada. Por ejemplo, cuando la solución de fosfato comprende mezclas de fosfatos de sodio, puede usarse entonces para su conversión en tripolifosfato de sodio de una forma bien conocida en el arte.

No obstante, cuando el objetivo es producir áci

do fosfórico de calidad alimenticia, la solución de fosfato debe sufrir ulteriores tratamientos.

La solución de fosfato alcalino se pone en contacto entonces con un fosfato alcalino-térreo insoluble que  
5 tenga una relación molar entre el metal alcalino-térreo y el fósforo de aproximadamente 1,4 : 1 a aproximadamente 1,8 : 1. Los metales alcalino-térreos preferidos son calcio y magnesio, siendo el calcio particularmente preferido. Los fosfatos de calcio incluyen hidróxido de apatita, fosfato tricálcico y  
10 sus mezclas. También pueden usarse los fosfatos de magnesio análogos, así como mezclas de ambas sales de calcio y magnesio también sirven.

Un ejemplo de fosfato de calcio insoluble apto para usarse en la presente invención es hidróxido de apatita  
15 puro preparado y usado de acuerdo con el artículo "Removal of Fluorides from Potable Water by Tricalcium Phosphate" de Adler et al., volumen 30, Industrial & Engineering Chemistry, páginas 163 - 165 (1938).

Fosfatos de metales alcalino-térreos insolubles  
20 son usados en primer lugar para reducir el contenido en fluor hasta niveles de calidad alimenticia. Velocidades de paso y tiempos de contacto dependen de la cantidad de fluor presente en la solución y el grado de fluor deseado en el producto. Por ejemplo, aproximadamente 10 a aproximadamente 50 partes  
25 por millón de fluor requerirán de aproximadamente 1 a aproximadamente 50 % de fosfato tricálcico en peso, siendo preferido aproximadamente 5 a aproximadamente 20 % de fosfato tricálcico. Tiempos de contacto pueden ir de aproximadamente 1 a aproximadamente 100 minutos, siendo preferido de aproximada-  
30 mente 5 a aproximadamente 30 minutos. Pueden emplearse tiem-

pos mayores, pero no se obtiene ninguna ventaja en este caso.

Los fosfatos alcalino-térreos tras ser usados pueden separarse de la solución de fosfato alcalino por cualquier medio conveniente, tal como tamizado, filtración, centrifugación y otros medios equivalentes. Los fosfatos alcali  
5 no-térreos separados pueden ser convenientemente regenerados por contacto con una solución caústica diluída, tal como NaOH al 5 % durante aproximadamente 1/2 hora, separación de la solución caústica por tamizado, filtración o centrifugación y  
10 suspensión en agua. Se agrega una cantidad suficiente de un ácido para que la suspensión alcance un pH de 7 aproximadamente. Convenientemente pueden usarse ácidos tales como HCl,  $H_2SO_4$ ,  $H_3PO_4$  y  $HNO_3$ . Para alcanzar los mejores resultados, los ácidos son diluídos normalmente hasta una concentración  
15 de aproximadamente 5 % hasta aproximadamente 10 %. La suspensión neutra de fosfato alcalino-térreo se separa, se trata con agua y se prepara para ser reutilizada.

La solución de fosfato alcalino tras contacto con el fosfato alcalino-térreo es suficientemente pura para  
20 aplicaciones de calidad alimenticia. En general, puede recogerse, concentrarse y recristalizarse por calentamiento hasta desecación a temperatura inferior a 250° C.

La solución de fosfato alcalino puede también reconvertirse en ácido fosfórico purificado que cumpla con  
25 las normas de calidad alimenticia. La reconversión puede efectuarse por contacto de la solución de fosfato alcalino con una resina intercambiadora de cationes cargada de ión hidrógeno para convertir el fosfato alcalino en ácido fosfórico. Como se ha dicho anteriormente, la ventaja de este procedimiento es la de que la resina intercambiadora de cationes de me-  
30

tal alcalino usada antes de la neutralización del ácido se convierte en una resina intercambiadora de iones cargada con el ión hidrógeno que puede reciclarse a esta etapa para ser usada en la conversión de la solución de fosfato a ácido fosfórico. La resina intercambiadora de cationes cargada de ión hidrógeno durante la conversión de la solución de fosfato a ácido fosfórico queda cargada con el catión alcalino del fosfato y puede ser reciclada a la etapa de neutralización.

Por ejemplo, si la solución de fosfato es una mezcla de fosfatos de sodio, la resina intercambiadora de cationes cargada con ión hidrógeno se convierte en una resina intercambiadora de cationes cargada con ión sodio como resultado de la conversión de la solución de fosfato en ácido fosfórico. En la práctica, se ha encontrado que la resina intercambiadora de iones puede reciclarse aproximadamente 7 veces antes de que sea necesario practicar una regeneración de la resina. Esta regeneración se efectúa por contacto de la resina con una solución diluída de un álcali fuerte, tal como NaOH, o una solución diluída de un ácido fuerte, tal como HCl.

El contacto de la solución de fosfato con la resina intercambiadora de ión  $H^+$  puede efectuarse en una columna, o las partículas de la resina intercambiadora de iones pueden mezclarse directamente con la solución de fosfato. Si se elige la mezcla directa de las partículas de la resina intercambiadora de iones, es necesaria una etapa de separación para eliminar las partículas de resina. Esta puede efectuarse convenientemente por tamizado, filtración, centrifugación y similares.

También puede emplearse la electrodiálisis para convertir la solución de fosfato en ácido fosfórico. La solu-

ción de fosfato se coloca en una cámara en la que los electrolitos son transferidos a través de una membrana semi-permeable ión-selectiva para efectuar la conversión de la solución de fosfato en ácido fosfórico por medio de energía eléctrica.

5 Una ventaja del procedimiento de electrodiálisis es la de que la neutralización del ácido crudo, descrita anteriormente, y la conversión de la solución de fosfato en ácido fosfórico purificado, pueden efectuarse en un solo recipiente, con cámaras separadas y límites designados como membranas semi-permeables ión-selectivas.

10 Productos secundarios útiles tales como  $H_2$  y  $O_2$  pueden recuperarse también de la operación de electrodiálisis.

15 Alternativamente, la conversión de la solución de fosfato puede efectuarse por contacto de la solución de fosfato con un ácido mineral, tal como ácido sulfúrico, ácido clorhídrico o ácido nítrico. Es preferible usar ácido sulfúrico para convertir la solución de fosfato en ácido fosfórico puesto que se forman sulfatos insolubles durante la conversión. Los sulfatos solubles y los iones sulfato en exceso pueden eliminarse fácilmente por precipitación con un compuesto de bario, tal como hidróxido de bario.

20 El uso de ácido clorhídrico o de ácido nítrico es menos deseable debido al hecho de que, de su uso, resulta la formación de cloruros solubles o de nitratos solubles que son mas difíciles de eliminar. Una etapa final de separación se emplea si es necesario para eliminar cualquier partícula residual en suspensión.

25 La solución de ácido fosfórico, ahora en su calidad de producto, se filtra, se concentra, por ejemplo por calentamiento y es suficientemente puro para aplicaciones de

30

grado alimenticio.

A continuación se describe el procedimiento con referencia a la figura adjunta que es un diagrama de flujos esquemático del procedimiento. Acido fosfórico de proceso húme  
do, procedente de la línea 1 se pone en contacto con un al-  
5 cohol de 5 a 8 átomos de carbono aproximadamente que fluye por la línea 2 a una unidad de extracción. La fase residual que se presenta como corriente 3 es de composición semilíquida/semisólida y contiene sílice, fosfatos metálicos, yeso y  
10 algo de ácido fosfórico. La corriente 3 es recogida en un área de recogida de residuos a la que los residuos pueden ser procesados ulteriormente y recuperados los valores utiliza-  
bles. La fase ácido - alcohol que sale por la línea 4 se neu-  
15 traliza parcialmente por contacto con una cantidad suficiente de álcali concentrado, tal como hidróxido de sodio o sosa cal-  
cinada anhidra, que sale a través de la línea 5 a la unidad de neutralización parcial para precipitar impurezas metálicas  
incluyendo hierro, aluminio, magnesio, calcio, fluoruros de  
20 metales pesados y sulfatos que se separan en la línea 6, que pasa al área de recogida de residuos. El extracto ácido - al-  
cohol parcialmente neutralizado en la línea 7, libre de la ma-  
yor parte de impurezas metálicas y otros residuos, se pone en  
contacto con agua a partir de la línea 8 para formar una fase  
acuosa de ácido fosfórico y una fase alcohólica. La fase re-  
25 sultante de ácido fosfórico puede contener también una peque-  
ña cantidad de alcohol. La fase alcohólica separada se reci-  
cla a través de la línea 9 a la fuente de alcohol y la fase  
acuosa de ácido fosfórico que sale por la línea 10 se envía a  
tratamiento con carbón activo. El tratamiento de carbón acti-  
30 vo elimina impurezas orgánicas de alto peso molecular y puede

omitirse cuando el contenido en compuestos orgánicos de alto peso molecular es inferior a 0,08 % en el ácido original.

El ácido fosfórico sale del tratamiento con carbón activo por la línea 11 y se pone en contacto con una resina intercambiadora de cationes cargada con álcali (forma 1), tal como  $\text{Na}^+$ , para neutralizar a pH comprendido entre aproximadamente 5 y aproximadamente 9, con lo que se forma una solución de una mezcla de fosfatos de sodio.

Esta etapa de neutralización puede efectuarse por medio de un álcali concentrado o por electrodiálisis, como se ha descrito anteriormente. El carbón agotado procedente del tratamiento con carbón activo sale a través de la línea 12 a una zona de reactivación o de quemado. La resina intercambiadora de cationes cargada ahora con ión hidrógeno (forma 2) e impurezas insolubles, junto con la solución de fosfato sódico sale del tratamiento de intercambio de iones vía línea 13 a una operación de filtración de dos etapas. En la primera etapa de filtración, la resina intercambiadora de cationes cargada de hidrógeno se separa por tamizado y pasa a través de la línea 15 a otra área de intercambio de iones para ser usada en la conversión ulterior de fosfatos de sodio en ácido fosfórico. La línea 15 que sale de la primera etapa de la operación de filtración se dirige a una segunda etapa de filtración en la que se separan impurezas insolubles vía línea 16 al área de recogida de residuos. Estas impurezas incluyen fosfatos metálicos y otros materiales insolubles. Un filtrado limpio que contiene una solución de fosfato de sodio sale de la segunda etapa de filtración por la línea 17 y comprende una fase de solución de fosfatos de sodio mezclados y posiblemente algo de alcohol que, si está presente, aparece en una

fase alcohol separada. La fase alcohol se separa y se recicla convenientemente a través de la línea 18 a la fuente de alcohol. La solución de fosfato de sodio libre de alcohol se envía a través de la línea 19 a otro tratamiento con carbón activo. El contacto de la solución de la mezcla de fosfatos de sodio con el carbón activo sirve para eliminar cualquier traza final de compuestos orgánicos junto con cualquier alcohol remanente. El carbón activo agotado sale vía línea 22 para ser reactivado o quemado.

La solución de la mezcla de fosfatos de sodio sale a través de la línea 20 y se pone en contacto con un fosfato alcalino-térreo, tal como fosfato tricálcico, lo cual sirve para eliminar cualquier ión fluoruro soluble remanente. La solución de la mezcla de fosfatos de sodio se envía entonces vía línea 21 a la conversión en ácido donde una resina intercambiadora de iones cargada de ión hidrógeno (forma 2) convierte la solución de fosfato de sodio en ácido fosfórico y se convierte en una resina intercambiadora de iones cargada de sodio (forma 1). El ácido fosfórico y la resina cargada de sodio se envían a través de la línea 23, por intermedio de una operación de tamizado filtración, donde la resina cargada de iones sodio se filtra y se recicla vía línea 24 al área de neutralización por contacto corriente ll.

La etapa de reconversión de ácido fosfórico puede efectuarse también por medio de un ácido mineral o por electrodiálisis, tal como se ha descrito anteriormente. El ácido fosfórico filtrado pasa a través de la línea 25 al área de ácido producto. Este ácido tiene una concentración de aproximadamente 15 a aproximadamente 25 % de  $P_2O_5$ . El ácido fosfórico se envía a través de la línea 26 a un área de concentra-

ción de ácido, donde el ácido puede ser convenientemente concentrado por calentamiento bajo vacío. El agua eliminada durante la etapa de concentración puede ser reciclada a la fuente de agua vía línea 27. Cualquier coloración existente en el ácido fosfórico concentrado puede eliminarse por uso de carbón activo o decolorante. El ácido producto que sale por la línea 28 cumple con las normas para ácido fosfórico de calidad alimenticia. Cualquier líquido sobrenadante en el área de recogida de residuos es principalmente ácido fosfórico y puede reciclarse a la unidad de extracción vía línea 29.

Los ejemplos siguientes ilustran mas particularmente la invención. Todas las partes y porcentajes son en peso a menos que se indique lo contrario.

#### EJEMPLO 1

500 g. de ácido fosfórico de proceso húmedo que contiene 54 % de  $P_2O_5$ , 5,29 % de  $SO_3$ , 0,02 % de materia orgánica, 0,65 % de Fe, 0,94 % de Mg, 0,54 % de Al, 25 ppm de Ca y 0,37 % de F se extrajeron con 1.000 gramos de alcohol isoamílico produciendo una fase I alcohol - ácido y una fase II refinado acuosa. Se separaron las fases. La fase I se puso en contacto con 15,5 gramos de una solución de NaOH al 50 %.

Una separación de fases produce la formación de una fase III alcohol - ácido y una fase IV acuosa que contiene impurezas precipitadas. Se separan las fases III y IV. 580 ml. de agua son añadidos a la fase III. Se forman dos fases. Una fase alcohol V y una fase VI ácido acuosa. La fase V se recicla a la etapa uno anterior. La solución VI se pasa sobre una columna de carbón activo de 1,21 metros x 5,0 cm. a una velocidad de 50 ml/min. a condiciones ambientales. La solución

resultante VII se pasa sobre una resina intercambiadora de iones cargada con  $\text{Na}^+$  (forma I) hasta que el pH de la solución resultante VIII sea de 7,0. La resina se convirtió en una resina intercambiadora de iones cargada con  $\text{H}^+$  (forma II) y se separó por tamizado y se lavó con 50 ml. de agua. El agua de lavado se combinó con la solución VIII que contenía un precipitado fino gris-verdoso IX consistente principalmente en fosfatos metálicos insolubles. Se filtró el precipitado IX dando una solución límpida que contiene una mezcla de fosfatos mono y disódicos. Se combinaron el precipitado IX, la fase acuosa IV (con el precipitado que contenía) y la fase refinada II. El líquido sobrenadante procedente de la combinación de agua de lavado, solución VIII y precipitado IX consistente en ácido fosfórico principalmente que tiene una concentración en  $\text{P}_2\text{O}_5$  de aproximadamente 25 % se recicló a la primera etapa de extracción. La solución X se pasó sobre una columna de carbón activo y después se puso en contacto con un fosfato alcalino-térreo insoluble y se filtró dando una solución filtrado XII que contenía una mezcla de fosfatos mono y disódicos. La solución XII se pasó sobre una resina intercambiadora de iones  $\text{H}^+$  en la forma II que se convirtió en la forma I reutilizable. La solución de ácido producto XII procedente del contacto de intercambio de iones se concentró por calentamiento hasta 54 % de  $\text{P}_2\text{O}_5$  y que contenía menos de 2 ppm de Pb, menos de 1,5 ppm de As, menos de 10 ppm de  $\text{SO}_3$ , 4,8 ppm de F, 5,2 ppm de Fe, 16 ppm de Ca, menos de 5 ppm de Mg y menos de 5 ppm de materia orgánica. El rendimiento fue del 91 % sobre el total de  $\text{P}_2\text{O}_5$  en el ácido de partida.

EJEMPLO 2

300 g. de ácido fosfórico de proceso húmedo que contienen 54 % de  $P_2O_5$ , 6,5 % de  $SO_3$ , 0,24 % de materia orgánica, 0,37 % de Fe, 0,12 % de Mg, 0,46 % de Al, 41 ppm de Ca y 0,96 % de F se extrajo con 600 g. de alcohol isoamílico produciendo una fase I alcohol - ácido y una fase II refinado acuosa. Se prepararon las fases. La Fase I se trató y contactó con 9,1 g. de una solución de NaOH al 50 %. Una separación de fases produjo la formación de una fase alcohol - ácido III y una fase acuosa IV que contenía impurezas. Se separaron las dos fases III y IV. Se añadieron 370 ml. de agua a la fase III. Se formaron dos fases: una fase alcohol V y una fase ácido acuosa VI. La fase alcohol V se recicló a la etapa anterior. La solución VI se pasó sobre una columna de carbón activo de 1,21 m. x 5,0 cm. (de Calgon) a una velocidad de 50 ml/min. a condiciones ambientales. La solución resultante VII se pasó sobre una resina intercambiadora de iones cargada de  $Na^+$  (forma I) hasta que el pH de la solución resultante VIII fue de 7,0. La resina se convirtió en una resina cargada de  $H^+$  (forma II) y se separó por tamizado y se lavó con 50 ml. de agua. El agua de lavado se combinó con la solución VIII que contenía un precipitado fino IX gris-verdoso constituido principalmente por fosfatos insolubles. Se combinaron el precipitado IX, la fase acuosa IV (con el precipitado que contenía) y la fase refinado II para formar la fase X. El líquido sobrenadante en la fase X se recicló a la primera etapa de extracción. La solución VIII que contiene una mezcla de fosfatos mono y disódicos se pasó sobre una columna de carbón activo, se contactó con un fosfato de calcio insoluble y se filtró, dando una solución XI filtrada que contenía fosfatos mono

5 y disódicos. La solución XI se pasó sobre una resina intercambiable de iones en forma II que se convirtió en la forma I reutilizable. La solución de ácido XII producto se concentró a 54 % de  $P_2O_5$  por calentamiento y contenía menos de 2 ppm de Pb, menos de 0,5 ppm de As, menos de 10 ppm de  $SO_3$ , 4,4 ppm de F, 5,0 ppm de Fe, 18 ppm de Ca, menos de 5 ppm de Mg y menos de 5 ppm de materia orgánica. El rendimiento fue superior al 91 % sobre el total de  $P_2O_5$  del ácido de partida.

10 Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.

REIVINDICACIONES

1ª.- Procedimiento para la preparación de ácido fosfórico de gran pureza, a partir de ácido fosfórico de proceso húmedo, caracterizado porque comprende: a) poner en contacto ácido fosfórico de proceso húmedo con un disolvente orgánico capaz de extraer dicho ácido para formar una fase disolvente - ácido y una fase refinado; b) neutralizar parcialmente la fase disolvente por contacto con un álcali concentrado en cantidad suficiente para precipitar impurezas y separar dichas impurezas; c) diluir dicha fase disolvente - ácido parcialmente neutralizada con agua para extraer una fase acuosa de ácido fosfórico diluída de dicha fase disolvente y separar dicha fase de ácido fosfórico; d) neutralizar el ácido fosfórico acuoso hasta un pH comprendido entre aproximadamente 5 y aproximadamente 9 con lo que se forma una solución de sales de ácido fosfórico solubles y un precipitado y separar dicho precipitado; e) contactar dicha solución de sales solubles con carbón activo; f) contactar dicha solución de sales solubles con un fosfato alcalino-térreo insoluble; g) convertir dicha solución de sales solubles en ácido fosfórico de elevada pureza.

2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque en la etapa a) el citado disolvente es un alcohol que contiene de 5 a 8 átomos de carbono.

3ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque en la etapa a) la fase refinado se separa antes de la neutralización parcial.

4ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque en la etapa b) dicho álcali se elige del grupo formado por hidróxido de sodio, carbonato de sodio y

sus mezclas; hidróxido de potasio, carbonato de potasio y sus mezclas, y amoníaco, hidróxido amónico, carbonato amónico y sus mezclas.

5           5a.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque dicho álcali se elige del grupo formado por hidróxido de sodio, carbonato de sodio y sus mezclas.

10           6a.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque en la etapa c) dicha fase acuosa de ácido fosfórico se pone en contacto con carbón activo después de separar dicha fase disolvente.

15           7a.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque en la etapa d) dicha neutralización se efectúa por medios elegidos del grupo que comprende poner en contacto dicho ácido con un álcali, poner en contacto dicho ácido con una resina intercambiadora de iones cargada de metal alcalino o electrodiálisis.

20           8a.- Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque dicha neutralización se efectúa por contacto de dicho ácido con un álcali elegido del grupo que comprende hidróxido de sodio, carbonato de sodio, bicarbonato de sodio y sus mezclas; hidróxido de potasio, carbonato de potasio, bicarbonato de potasio y sus mezclas; amoníaco, hidróxido amónico, carbonato amónico, bicarbonato amónico y sus mezclas.

25           9a.- Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque dicho álcali se elige del grupo formado por hidróxido de sodio, carbonato de sodio, bicarbonato de so dio y sus mezclas.

30           10a.- Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque dicha neutralización se efectúa por con-

tacto de dicho ácido con una resina intercambiadora de iones cargada con cationes de un metal alcalino elegido del grupo que comprende sodio, potasio y amonio.

5 11ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque en la etapa d) dicho pH varía de aproximadamente 6 hasta aproximadamente 8.

12ª.- Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque dicha neutralización se efectúa por medio de electrodiálisis.

10 13ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque en la etapa f) dicho fosfato alcalino-térreo se elige del grupo que comprende fosfato de calcio, magnesio y sus mezclas.

15 14ª.- Procedimiento según la reivindicación 13, caracterizado porque dicho fosfato insoluble alcalino-térreo tiene una relación entre el metal alcalino-térreo y el fósforo que varía entre aproximadamente 1,4 : 1 hasta aproximadamente 1,8 : 1.

20 15ª.- Procedimiento según la reivindicación 14, caracterizado porque dicho fosfato alcalino-térreo es una sal de calcio elegida del grupo que comprende hidróxido de apatita, fosfato tricálcico y sus mezclas.

25 16ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el líquido sobrenadante de los residuos de las etapas a), b) y d) se recicla al contacto disolvente - ácido.

30 17ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque en la etapa d) dichas sales solubles sufren una fase de separación anterior al contacto con el carbón activo.

18a.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque en la etapa d) dicho ácido se diluye a una concentración que varía desde aproximadamente 5 % hasta aproximadamente 30 % de  $P_2O_5$ .

5 19a.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque en la etapa c) dicha fase disolvente se recicla a la fuente de disolvente.

10 20a.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque dicho disolvente se elige del grupo que comprende alcohol amílico, 2-metil-1-butanol, hexanol, heptanol, octanol y sus isómeros y sus mezclas.

15 21a.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque en la etapa g) dicha conversión a ácido fosfórico de elevada pureza se efectúa por medios elegidos del grupo que comprende poner en contacto dicha solución de sales solubles con un ácido mineral, poner en contacto dicha solución de sales solubles con una resina intercambiadora de iones cargada de hidrógeno o electrodiálisis.

20 22a.- Procedimiento según la reivindicación 21, caracterizado porque la conversión a ácido fosfórico purificado se efectúa con un ácido mineral.

23a.- Procedimiento según la reivindicación 22, caracterizado porque dicho ácido mineral es ácido sulfúrico.

25 24a.- Procedimiento según la reivindicación 21, caracterizado porque la conversión a ácido fosfórico purificado se efectúa con una resina intercambiadora de cationes cargada de hidrógeno.

30 25a.- Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado porque dicha resina intercambiadora de cationes cargada con metal alcalino se recicla tras la neutralización

a la etapa de conversión de ácido para ser usada como resina intercambiadora de cationes cargada de ión hidrógeno.

5           26ª.- Procedimiento según la reivindicación 24, caracterizado porque dicha resina intercambiadora de cationes cargada de ión hidrógeno se recicla para su uso en la etapa de neutralización como resina intercambiadora de cationes cargada de álcali.

10           27ª.- Procedimiento según la reivindicación 21, caracterizado porque la conversión a ácido fosfórico purificado se efectúa por electrodiálisis.

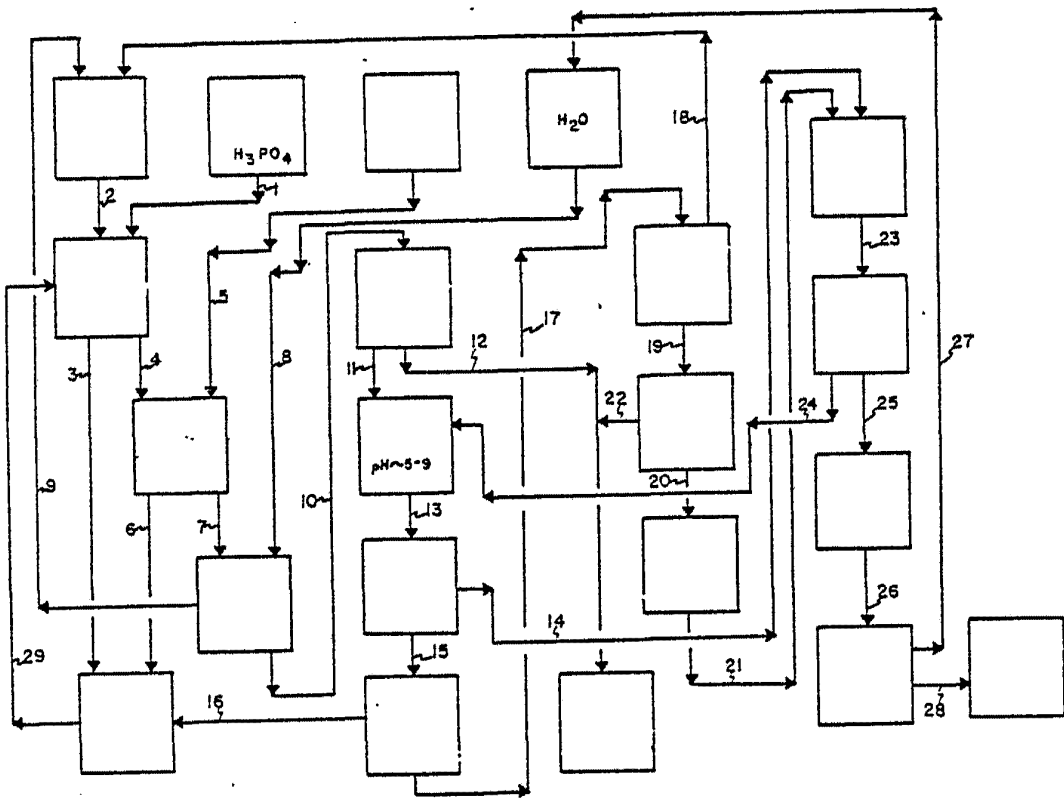
15           28ª.- Procedimiento para la preparación de ácido fosfórico de gran pureza, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria e ilustrado en el adjunto dibujo.

Esta Memoria consta de 28 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid 24 AGO. 1977

STAUFFER CHEMICAL.

J. M. GOMEZ ACEBO Y POMBO  
p. p. Firmados: Alejandro Calle López



ESCALA VARIABLE.

29 JUN. 1977

Madrid

F. BARRERA, SOTO Y POMBO  
p. p. Farmacia Sotomayor Calle López