

MINISTERIO DE INDUSTRIA  
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

|      |                          |       |
|------|--------------------------|-------|
| ⑩ ES | ⑪ NÚMERO                 | ⑩ A 1 |
|      | ②①                       |       |
|      | ②② FECHA DE PRESENTACION |       |

PATENTE DE INVENCION

|  |                                |                                      |
|--|--------------------------------|--------------------------------------|
| ⑤① PRIORIDADES:  |                                |                                      |
| ③① NÚMERO  | ③② FECHA                       | ③③ PAIS                              |
| P 26 08 029.5  | 27 febrero 1976                | Alemania                             |
| ④⑦ FECHA DE PUBLICIDAD   | ⑤① CLASIFICACION INTERNACIONAL | ⑥② PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA |
|  | CO1B                           |                                      |
| ⑤④ TITULO DE LA INVENCION  |                                |                                      |
| "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE SOLUCIONES DE FOSFATOS DE METALES ALCALINOS" |                                |                                      |
|  |                                |                                      |
| ⑦① SOLICITANTE (S)   |                                |                                      |
| HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT   |                                |                                      |
| DOMICILIO DEL SOLICITANTE  |                                |                                      |
| D 6230 Frankfurt/Main 80, (Alemania)   |                                |                                      |
| ⑦② INVENTOR (ES)   |                                |                                      |
| Dr. Klaus-Peter Ehlers y Dr. Gero Heymer   |                                |                                      |
| ⑦③ TITULAR (ES)  |                                |                                      |
|  |                                |                                      |
| ⑦④ REPRESENTANTE   |                                |                                      |
| Carlos Fernández Candelas.   |                                |                                      |

El presente invento concierne a un procedimiento para la preparación de soluciones de fosfatos de metales alcalinos, que tienen una proporción molar de óxido de metal alcalino:  $P_2O_5$  mayor de 1,9 : 1 y un contenido reducido de vanadio y cromo, a partir de ácidos fosfóricos de procedimiento en húmedo, que están impurificados con vanadio y cromo. En tal caso estos ácidos fosfóricos son neutralizados con hidróxidos y/o carbonatos de metales alcalinos, son mezclados con sales de hierro divalente para la reducción del vanadio a temperaturas elevadas y los precipitados separados son aislados.

Las soluciones de fosfatos de metales alcalinos son transformadas técnicamente, de modo principal, en fosfatos de metales alcalinos condensados, especialmente difosfatos y trifosfatos. Estos últimos constituyen un componente importante de casi todos los tipos de agentes de lavado. Las soluciones de fosfatos de metales alcalinos, que son producidas a partir de ácido fosfórico térmico, son la mayor parte de las veces muy puras y por consiguiente suministran sales puras. La preparación de productos tan puros a partir de ácidos fosfóricos denominados de procedimiento húmedo, plantea por el contrario considerables dificultades, ya que algunos componentes de impurezas de estos ácidos no pueden ser eliminados o sólo pueden serlo en grado insuficiente en el transcurso de la purificación por neutralización. Esto ocurre sobre todo con los metales pesados vanadio y cromo que poseen la propiedad de comunicar a los fosfatos producidos ya en cantidades de vestigios unas coloraciones que perjudican

grandemente la calidad de los productos.

La eliminación de estos dos metales a partir --  
de ácidos fosfóricos de procedimiento húmedo plantea pro-  
blemas, especialmente cuando aquéllos están contenidos en  
5 los ácidos fosfóricos brutos simultáneamente y en cantida-  
des elevadas.

En la memoria de patente de los Estados Unidos  
3.305.305 ya se describió un procedimiento para la purifi-  
cación de soluciones de fosfatos que ciertamente contienen  
10 como impureza vanadio pero no contienen nada de cromo. De  
acuerdo con este modo de trabajo conocido, en una solu- -  
ción de fosfatos de metales alcalinos se ajusta el valor  
de pH a 8,0 hasta 9,0 con ayuda de una solución de hidró-  
xido o carbonato de metal alcalino y luego, a una tempera-  
15 tura entre 80°C y el punto de ebullición, se añade una so-  
lución que contiene iones ferrosos, preferiblemente sulfa-  
to ferroso, en una cantidad, que es suficiente para trans-  
formar el vanadio en un complejo de hierro, vanadio y fós-  
foro.

20 La desventaja de este procedimiento consiste es-  
pecialmente en que la adición de los iones ferrosos se --  
efectúa con proporciones molares de óxido de metal alcali-  
no:  $P_2O_5$  menores de 1,8. En este margen de estabilidad el  
efecto deseado del hierro divalente sobre el vanadio con-  
25 tenido en la solución es disminuído grandemente, lo cual  
se exterioriza, en el procedimiento descrito, en los he-  
chos de que se emplean cantidades comparativamente altas  
de sulfato de hierro - las cuales al mismo tiempo conducen

a elevadas pérdidas de  $P_2O_5$  - y de que a pesar de estas -  
elevadas cantidades de sulfato de hierro los grados de pu  
reza logrados no son suficientes para las elevadas exigen  
cias establecidas para los trifosfatos producidos (por --  
5 ejemplo, en la industria de agentes de lavado).

De la memoria de patente de los Estados Unidos  
3.421.845 es sabido purificar ácidos fosfóricos de procedi  
miento en húmedo, que contienen 90-140 ppm de vanadio y -  
aproximadamente 70 ppm de cromo, añadiendo a los ácidos -  
10 a temperaturas de 25-100°C, agentes reductores tales como  
sulfitos, nitritos, fosfitos, sulfuros, hidrazina o hie--  
rro metálico, ajustando a continuación, con ayuda de una  
solución de hidróxido de sodio, una proporción molar de -  
Na:P de 1,9 - 2,2, y aislando por filtración el precipita  
15 do que se separa en tal caso.

No obstante, todos estos procedimientos son in-  
completos en cuanto a su efecto en lo que se refiere a la  
eliminación del vanadio especialmente cuando en la solu--  
ción de ácido fosfórico están contenidas grandes cantida-  
20 des de elementos traza perturbadores, especialmente cromo.  
En la siguiente tabla I se expone, entre otras, cosas, el  
modo en que, a igualdad de contenido de iones ferrosos en  
ácidos fosfóricos brutos impurificados con cromo en diver  
sos grados, en el caso de neutralización en una sola eta-  
25 pa de estos ácidos con lejía de metal alcalino hasta la eta  
pa del fosfato disódico, el contenido de cromo influye so  
bre la eliminación del vanadio. En tal caso se trata de -  
resultados que se obtuvieron en ensayos técnicos llevados

a cabo según el principio del método de precipitación con  
tinua. El método de precipitación continua, en el cual los  
componentes ácido y lejía de metal alcalino son incorpora  
dos dosificadamente en corrientes paralelas en una carga  
5 previa de una papilla ya neutralizada con la deseada pro-  
porción molar de óxido de metal alcalino :  $P_2O_5$ , posee, -  
en comparación con todos los otros modos de precipitación,  
la ventaja de que en tal caso se forman precipitados con  
óptimas propiedades para filtración. Su aplicación a la es  
10 cala de producción hace posible elevadas reducciones de la  
capacidad. No obstante, se ha mostrado que mediante este  
modo de precipitación se dificulta adicionalmente la eli-  
minación del vanadio, ya que los efectos de precipitación  
conjunta que aparecen en el método de neutralización dis-  
15 continua (disposición previa de ácido e incorporación do-  
sificada de álcali hasta la deseada proporción molar de -  
dióxido de metal alcalino :  $P_2O_5$ ), son reducidos esencial-  
mente por otros compuestos.

Es misión del presente invento crear un procedi-  
20 miento para la purificación de ácidos fosfóricos de proce-  
dimiento húmedo por neutralización, con cuya ayuda, inclu-  
so en el caso de altos contenidos de vanadio y cromo en -  
el ácido bruto, estas impurezas puedan ser eliminadas de  
manera eficaz.

25 De acuerdo con el invento esta misión se resuel-  
ve llevando a cabo la neutralización escalonadamente para  
la preparación de soluciones de fosfatos de metales alca-  
linos que, referido a  $P_2O_5$ , contienen menos de 20 ppm de

vanadio y menos de 1 ppm de cromo, a partir de ácidos fosfóricos de procedimiento húmedo, los cuales, referido a  $P_2O_5$ , contienen más de 400 ppm, preferiblemente 800-1200 ppm, de vanadio, y más de 600 ppm, preferiblemente 1.000-1500 ppm, de cromo. En tal caso se neutraliza primero hasta una proporción molar de óxido de metal alcalino:  $P_2O_5$  de 1,0 : 1 hasta 1,8 : 1, se aísla el precipitado separado y luego se añade la sal de hierro divalente a la solución obtenida, a temperaturas entre 60 y 90°C. A continuación se lleva a cabo la neutralización hasta llegar a una proporción molar de óxido de metal alcalino :  $P_2O_5$  mayor de 1,9 : 1, y el precipitado formado en tal caso es separado de nuevo.

La ventaja del modo de trabajo según el invento consiste, sobre todo, en que en la neutralización del ácido bruto hasta una proporción molar de óxido de metal alcalino :  $P_2O_5$  de 1,0 hasta 1,8 : 1 se precipita de antemano la cantidad principal del cromo, que impide una suficiente eliminación del vanadio, de manera que, después de haber separado el precipitado, los iones ferrosos añadidos en forma de una sal actúan sobre el vanadio que permanece en solución y pueden formar con éste un complejo estable de fosfatos.

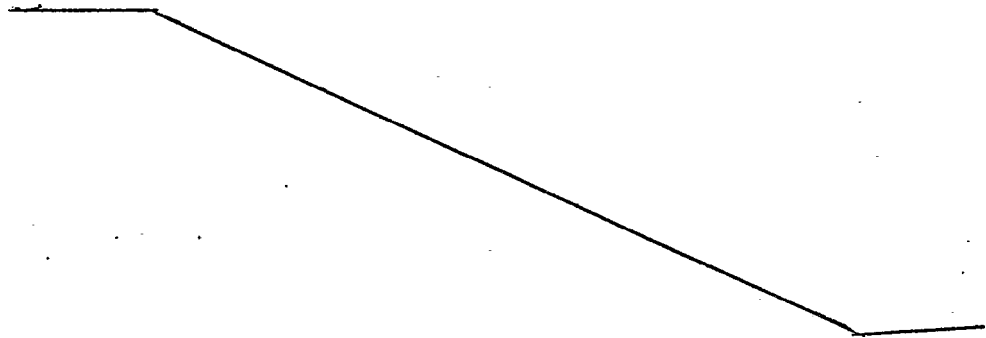


Tabla I

| Experimento<br>Nº | Acido bruto                            |   | Fe <sup>++</sup><br>% P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | Producto neutralizado              |  |  |   |
|-------------------|--|---|---|------------------------------------|--|--|---|
|                   | V<br>ppm/P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | Cr<br>ppm/P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> |   | % de P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | Proporción<br>molar<br>Na <sub>2</sub> O:P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | V<br>ppm/P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | Cr<br>ppm/P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> |
| 1                 | 450                                    | 4                                       | 0,56  | 19,5                               | 2,02:1   | 40                                     | 1                                       |
| 2                 | 480                                    | 700                                     | 0,56  | 19,2                               | 2,0 :1   | 78                                     | 33                                      |
| 3                 | 850                                    | 1200                                    | 1,00  | 19,25                              | 2,01:1   | 132                                    | 42                                      |

Otra ventaja más consiste en que el procedimiento se puede llevar a cabo en combinación con un procedimiento ya conocido para la purificación de ácidos fosfóricos brutos. Así, por ejemplo, mediante adición al ácido fosfórico de un agente reductor apropiado, por ejemplo sulfuro de hidrógeno, ditionito de sodio o formaldehidosulfoxilato de sodio, existe la posibilidad de transformar el hierro ya existente en el ácido bruto a la segunda etapa de oxidación, de manera que junto con cromo precipiten ya mayores cantidades de vanadio en la primera etapa de neutralización y éstas sean separadas de la solución junto con el precipitado de neutralización. Una tercera ventaja digna de mención consiste finalmente en que el procedimiento trabaja con cantidades comparativamente pequeñas de sales de hierro divalente, referido al vanadio contenido en el ácido fosfórico bruto (como máximo 6 moles de  $\text{FeSO}_4$  por mol de V), un hecho que influye positivamente sobre las pérdidas de  $\text{P}_2\text{O}_5$  que resultan con el lodo de neutralización y por consiguiente sobre la rentabilidad de todo el procedimiento.

En cuanto a sales ferrosas, se emplean preferiblemente las que son fácilmente solubles en solución acuosa por ejemplo sulfato de hierro, nitrato de hierro, acetato de hierro, etc. Pueden ser empleadas en forma sólida o como solución acuosa. Un empleo en solución acuosa ha de ser preferido por razones de la posibilidad de dosificación y a causa del más rápido efecto en la solución de fosfato. La cantidad de iones hierro divalente a añadir se ajusta al grado de impurificación del ácido, así como a la magni-

tud en que se encuentre el nivel de hierro divalente en el ácido fosfórico bruto antes de la neutralización. Esta cantidad debe ser al menos suficiente para transformar el vanadio existente en el ácido en un compuesto complejo de vanadilfosfato de hierro. En el caso de ácidos brutos con --  
5 elevado contenido de vanadio y cromo (aproximadamente 1.000 ppm de V y aproximadamente 1.500 ppm de Cr, referido a --  $P_2O_5$ ) y con un contenido de hierro divalente natural, es -- decir no afectado por una previa reducción (0,05% referido  
10 a  $P_2O_5$ ), es bastante por lo general una adición de 0,6 kg del hierro de la segunda etapa de oxidación por 100 kg de  $P_2O_5$  después de neutralización del ácido, para producir -- una solución de fosfatos de metales alcalinos con contenidos de vanadio menores de 20 ppm, referido a  $P_2O_5$ , y con --  
15 contenidos de cromo menores de 1 ppm, referido a  $P_2O_5$ . En el caso de ácidos brutos tratados previamente de modo reductivo con igual magnitud de nivel de impurificaciones y con un contenido de hierro divalente de aproximadamente --  
20 0,3%, referido a  $P_2O_5$ , es suficiente por el contrario una adición, tras la neutralización y separación del lodo de -- neutralización, de 0,3 kg de hierro de la segunda etapa de oxidación por 100 kg de  $P_2O_5$ , para lograr el mismo efecto de purificación.

Durante la adición de la sal de hierro divalente  
25 la solución neutralizada deberá poseer una temperatura elevada preferiblemente entre 60 y 90°C, con el fin de facilitar la precipitación del compuesto complejo formado de vanadilfosfato de hierro.

El grado de neutralización que ha de pretenderse debe encontrarse entre una proporción molar de óxido de metal alcalino :  $P_2O_5$  de 1,0 : 1 y una de 1,8 : 1. Cuanto mayor sea la proporción dentro de este margen, tanto más completa es la eliminación del cromo o del vanadio en esta etapa. Se ha manifestado como especialmente favorable el margen situado alrededor del punto neutro, es decir una proporción molar de aproximadamente 1,66:1. Con ayuda de los siguientes ejemplos se va a explicar con mayor detalle el procedimiento según el invento.

#### EJEMPLO 1

Se llevaron a cabo dos experimentos de ensayo con un ácido fosfórico bruto que estaba impurificado por 800 ppm de vanadio y 1.000 ppm de cromo, referidos ambos valores a  $P_2O_5$ . En el primer experimento, el ácido fue empleado sin haber sido tratado previamente. En el segundo experimento fue tratado primero con 6,5 kg/hora de formaldehidosulfoxilato de sodio, antes de ser sometido al proceso de purificación según el invento.

La etapa de purificación se realizó en particular del siguiente modo:

536 litros/hora del ácido bruto al 31,2% de  $P_2O_5$  arriba designado y 267 litros/hora de lejía de sosa al 50% fueron añadidos dosificadamente en dos corrientes paralelas, de modo continuo, con agitación, a una carga previa de una papilla de neutralización formada de antemano a partir de los dos componentes. Al mismo tiempo se retiraron aproximadamente 650 litros/hora de la papilla - después de

un tiempo medio de permanencia de 30 minutos - a partir --  
del recipiente de neutralización, y se filtraron a través  
de un filtro. En tal caso se obtuvieron aproximadamente -  
623 litros/hora de una solución de fosfato de sodio con -  
5 66,6% de fosfato disódico.

Esta solución fue mezclada en el primer experi-  
mento con 17 kg/hora, y en el segundo experimento con 8,5  
kg/hora, de una solución al 20% de  $\text{FeSO}_4$ , y a continuación  
fue tratada con 43 litros/hora de lejía de sosa al 50%, -  
10 de igual manera que en el caso de la neutralización.

La papilla retirada del recipiente de neutrali-  
zación fue filtrada. En tal caso se obtuvieron 636 litros/  
hora de una solución de fosfato disódico. En la tabla II -  
están recopilados los datos de ensayo más importantes. Es-  
15 ta muestra el intenso agotamiento del cromo después de neu-  
tralización del ácido hasta una proporción molar de  $\text{Na}_2\text{O} :$   
 $\text{P}_2\text{O}_5$  de 1,66 : 1. En el caso del ácido tratado previamente  
por reducción disminuye al mismo tiempo fuertemente tam-  
bién el contenido de vanadio, pero sin alcanzar el grado -  
20 mínimo necesario, igual o menor de 20 ppm, referido a  $\text{P}_2\text{O}_5$ .  
En ambos experimentos sólo por adición del sulfato ferroso  
después de completada la neutralización y la separación --  
del lodo de neutralización así como por aumento de la al-  
calinidad hasta una proporción molar de  $\text{Na}_2\text{O} : \text{P}_2\text{O}_5$  mayor  
25 de 1,9 : 1 y nueva separación del precipitado, se alcanza  
el deseado grado de pureza más elevado en la solución.

#### EJEMPLO 2

Con ayuda de este ejemplo se explica el trata--

miento de purificación según el invento de un ácido fosfórico bruto impurificado de modo especialmente intenso con vanadio y cromo, no tratado previamente en el primer experimento, y tratado en el segundo y en el tercer experimento con sulfuro de hidrógeno y con iones  $\text{Fe}^{++}$  adicionales - hasta contenidos de  $\text{Fe}^{++}$  de 0,62 y/o 1,0% referido al  $\text{P}_2\text{O}_5$ . De igual modo que en el Ejemplo 1 577 litros/hora de un ácido bruto al 35% de  $\text{P}_2\text{O}_5$  con el grado de impurificación con vanadio y cromo que puede verse en la tabla III, fueron -- neutralizados con 250 litros/hora de lejía de sosa al 50% - hasta una proporción molar de  $\text{Na}_2\text{O} : \text{P}_2\text{O}_5 = 1,25 : 1$ . Después de filtración de la papilla se obtuvieron 700 litros/hora de una solución de fosfato sódico al 26% de  $\text{P}_2\text{O}_5$ . -- Esta solución fue mezclada en el experimento 1 con 17 kg/hora y en los experimentos 2 y 3 con 8,5 kg/hora de una -- solución de  $\text{FeSO}_4$ . La solución tratada de este modo fue ajustada con 133 litros/hora de lejía de sosa al 50% en circulación continua hasta una proporción molar de  $\text{Na}_2\text{O} : \text{P}_2\text{O}_5 = 1,98 : 1$  y fue filtrada de nuevo. En tal caso resultaron - 813 litros/hora de solución purificada con un contenido de  $\text{P}_2\text{O}_5$  de 19,7% ó 20,6% de  $\text{P}_2\text{O}_5$ . En la tabla III puede verse el grado de desviación para vanadio y cromo en las dos etapas. En el ejemplo de los experimentos 2 y 3, en los cuales el ácido bruto se empleó con un elevado valor inicial de iones hierro divalente, se manifiesta de modo especialmente claro la necesidad del tratamiento con hierro divalente según el invento en la segunda etapa.

Tabla II (Ejemplo 1)

| Experi-<br>mento<br>No | Acido bruto                            |   |   | Producto neutralizado  |   |  |
|------------------------|--|---|---|--|---|--|
|                        | V<br>ppm/P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | Cr<br>ppm/P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | Fe <sup>++</sup><br>% P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | Proporción<br>molar<br>Na <sub>2</sub> O:P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | Cr<br>ppm/P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | V<br>ppm/P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> |
| 1                      | 800                                    | 1000                                    | 0,055   | 1,66 : 1   | 71                                      | 300                                    |
| 2                      | 480                                    | 700                                     | 0,32  | 1,66 : 1   | 34                                      | 64                                     |

| Sal de hierro divalente              |   | Solución de Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> |   |  |   |  |
|--------------------------------------|---|--|---|--|---|--|
| Tipo                                 | Cantidad de Fe <sup>++</sup><br>% P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | % P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>              | Proporción<br>molar de<br>Na <sub>2</sub> O:P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | V<br>ppm/P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | Cr<br>ppm/P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> |  |
| FeSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O | 0,6   | 20,3   | 2,01 : 1  | 19,7                                   | 5                                       |  |
| FeSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O | 0,3   | 21,2   | 1,98 : 1  | 9,4                                    | <1                                      |  |

Tabla III (Ejemplo 2)

| Experi-<br>mento<br>No | Acido bruto                            |   |   | Producto neutralizado  |   |  |
|------------------------|--|---|---|--|---|--|
|                        | V<br>ppm/P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | Cr<br>ppm/P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | Fe <sup>++</sup><br>% P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | Proporción<br>molar<br>Na <sub>2</sub> O:P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | Cr<br>ppm/P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | V<br>ppm/P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> |
| 1                      | 1040                                   | 1220                                    | 0,06  | 1,25 : 1   | 142                                     | 352                                    |
| 2                      | 1040                                   | 1220                                    | 0,62  | 1,25 : 1   | 121                                     | 148                                    |
| 3                      | 1040                                   | 1220                                    | 1,00  | 1,25 : 1   | 95                                      | 110                                    |

| Sal de hierro divalente              |  | Solución de Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> |   |  |   |
|--------------------------------------|--|--|---|--|---|
| Tipo                                 | Cantidad<br>de Fe <sup>++</sup><br>% P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | % P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>              | Proporción<br>molar de<br>Na <sub>2</sub> O:P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | V<br>ppm/P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | Cr<br>ppm/P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> |
| FeSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O | 0,6  | 19,7   | 1,98 : 1  | 18,5                                   | 7,6                                     |
| FeSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O | 0,3  | 20,6   | 1,99 : 1  | 12                                     | 1                                       |
| FeSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O | 0,3  | 21,3   | 2,01 : 1  | 9                                      | 1                                       |

- REIVINDICACIONES -

1.-Procedimiento para la preparación de soluciones de fosfatos de metales alcalinos que tienen una proporción molar de óxido de metal alcalino a  $P_2O_5$  mayor de 1,9 : 1 y un contenido reducido de vanadio y cromo, a partir de ácidos fosfóricos de procedimiento húmedo, que están impurificados con vanadio y con cromo, por neutralización de estos ácidos fosfóricos con hidróxidos y/o carbonatos de metales alcalinos, añadiéndose a temperaturas elevadas sales de hierro divalente para la reducción del vanadio y siendo aislados los precipitados separados, caracterizado porque para la preparación de soluciones de fosfatos de metales alcalinos que, referido a  $P_2O_5$ , contienen menos de 20 ppm de vanadio y menos de 1 ppm de cromo, a partir de ácidos fosfóricos de procedimiento húmedo, que, referido a  $P_2O_5$ , contienen más de 400 ppm de vanadio y 600 ppm de cromo, la neutralización se lleva a cabo escalonadamente, neutralizando primero hasta una proporción molar de óxido de metal alcalino:  $P_2O_5$  de 1,0 : 1 hasta 1,8 : 1, aislando el precipitado separado, añadiendo luego la sal de hierro divalente a la solución obtenida a temperaturas entre 60 y 90°C, prosiguiendo a continuación la neutralización hasta una proporción molar de óxido de metal alcalino :  $P_2O_5$  mayor de 1,9:1 y separando de nuevo el precipitado formado en tal caso.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se emplean ácidos fosfóricos de procedimiento húmedo, que contienen 800 a 1.200 ppm de vanadio y 1.000 a 1.500 ppm de cromo.

3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque la primera etapa de neutralización se lleva a cabo hasta una proporción molar de óxido de metal alcalino:  $P_2O_5$  de aproximadamente 1,66:1.

5 4.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque en el caso de utilizarse ácidos fosfóricos de procedimiento húmedo como material de partida que tienen contenidos de vanadio de aproximadamente 1.000 ppm, contenidos de cromo de 1.500 ppm y contenidos de hierro divalente de 0,05%, referidos en cada caso a  $P_2O_5$ , se añade a la solución de fosfatos de metales alcalinos obtenida después de la primera etapa de neutralización, por cada 100 kg de  $P_2O_5$  una cantidad de la sal de hierro divalente tal que corresponde a aproximadamente 0,6  
10 kg de hierro.  
15

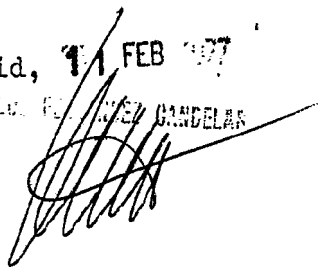
5.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque en el caso de utilizarse ácidos fosfóricos de procedimiento húmedo en calidad de material de partida, que tienen contenidos de vanadio de aproximadamente 1.000 ppm, de cromo de aproximadamente 1.500 ppm y de hierro divalente de aproximadamente 0,3%, referido en cada caso a  $P_2O_5$ , se añade a la solución de fosfatos de metales alcalinos obtenida después de la primera etapa de neutralización, por cada 100 kg de  $P_2O_5$ ,  
20 una cantidad de la sal de hierro divalente tal que corresponde a aproximadamente 0,3 kg de hierro.  
25

6.- "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE SOLUCIONES DE FOSFATOS DE METALES ALCALINOS".

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

Madrid, 11 FEB 1977

SECCION DE INVENTOS INDUSTRIALES  
E. P.

A large, stylized handwritten signature in black ink, written over the typed text of the stamp.