



ESPAÑA

10 ES	11 NÚMERO 46 3636	10 A1
	21	
	22 FECHA DE PRESENTACION	

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES: 31 NÚMERO P 26 57 189.1	32 FECHA 17 Diciembre 1976	33 PAIS Alemania
---	-------------------------------	---------------------

47 FECHA DE PUBLICIDAD	61 CLASIFICACION INTERNACIONAL C 13	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
------------------------	--	--------------------------------------

64 TITULO DE LA INVENCION "PROCEDIMIENTO PARA LA PURIFICACION DE ACIDO FOSFORICO DE PROCEDIMIENTO EN HUMEDO"

71 SOLICITANTE (S) Hoechst Aktiengesellschaft
--

DOMICILIO DEL SOLICITANTE D 6230 Frankfurt/Main 80 (Alemania)
--

75 INVENTOR (ES) Dr. Klaus-Peter Ehlers, Dr. Wolfgang Scheibitz, Dr. Klaus Schrödter y Dr. Gero Haymer

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE D. Carlos Fernández Candelas
--

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

60 JUN. 1976

Es objeto del presente invento un procedimiento para la purificación de ácido fosfórico de procedimiento en húmedo mediante extracción en contracorriente con los disolventes orgánicos en los cuales es limitadamente soluble el agua y que son capaces de absorber ácido fosfórico, por separación del extracto orgánico de ácido fosfórico respecto de la parte del ácido fosfórico de procedimiento en húmedo no absorbida por él, y por recuperación del ácido fosfórico a partir del extracto orgánico separado de ácido fosfórico.

Es sabido, para la purificación de ácido fosfórico, emplear en forma anhidra disolventes parcialmente miscibles con agua. De acuerdo con un procedimiento descrito en la DT-AS 2.321.751, los disolventes mencionados se utilizan en cantidades tales que se disuelven en los disolventes orgánicos la totalidad del ácido fosfórico no fijado así como el agua, presente en forma no fijada, del ácido bruto. Es desventajoso en este modo de procedimiento el hecho de que el residuo que contiene las impurezas, también denominado producto refinado, resulta en una forma desde viscosa hasta sólida, dependiendo del ácido bruto utilizado, lo cual dificulta su manipulación y conduce a inclusiones de disolvente.

Es sabido, además, emplear los disolventes mencionados en una forma en la que contengan 40 a 50% menos de agua que lo que corresponde a su saturación con agua. Este procedimiento, descrito en la DT-OS 2.127.141, tiene la desventaja de que para la extracción cuantitativa del ácido fosfó-

rico se necesitan proporciones acrecentadas de disolvente: ácido así como un número elevado de etapas, ya que se trabaja ampliamente de acuerdo con las leyes clásicas del reparto de una sustancia entre dos fases líquidas. Los residuos de impurezas que resultan en tal caso contienen hasta más de 60% de agua, lo cual es desventajoso, toda vez que no se puede efectuar sin eliminación de agua - por ejemplo mediante una concentración - una transformación de los residuos, necesaria por lo general, en una forma desechable a vertederos. Dado que los residuos consistan en soluciones concentradas de sales ácidas, el espesamiento de tales residuos plantea dificultades técnicamente considerables.

Se conocen además algunos procedimientos para la obtención de ácido fosfórico a partir de residuos que contienen fosfato, mediante tratamiento de estas sustancias con ácidos minerales y recogida del ácido fosfórico formado en disolventes orgánicos. En cooperación con un procedimiento de purificación para ácido fosfórico de procedimiento en húmedo, tales procesos sirven para aumentar el rendimiento global de P_2O_5 .

Es misión del presente invento llevar a cabo la purificación de ácidos fosfóricos de procedimiento en húmedo en condiciones tales que la recogida de ácido fosfórico en el disolvente se efectúe con la más baja proporción posible de disolvente a ácido así como con utilización del menor número posible de etapas; que se obtenga una cantidad máxima de P_2O_5 en forma purificada;

que resulten productos refinados que contengan precisamente la cantidad de agua oportuna para que puedan ser manipulados de modo cómodo y al mismo tiempo puedan ser transformados sin un gasto técnico grande en una forma desechable a
5 vertederos.

Sorprendentemente, se encontró que esta misión puede ser resuelta de manera sencilla si para la extracción del ácido fosfórico de procedimiento en húmedo se emplea el disolvente con un contenido de agua que es mayor de 0% y menor que 50%, y preferiblemente es de 15 a 30%, de la concentración de saturación del disolvente con agua y con un contenido de ácido mineral que corresponde a la proporción en moles de fosfato fijado en el ácido bruto a cationes.

Preferiblemente, al disolvente se emplea con un
15 contenido de agua que asciende a 15 hasta 30% de su concentración de saturación. Como disolventes orgánicos son apropiados especialmente alcoholes con 5 átomos de carbono. El disolvente empleado se conduce del mejor de los modos en circuito después de haber recuperado el ácido fosfórico purificado. Como ácido mineral, que se añade al disolvente antes de la extracción, se utiliza un ácido que es un ácido
20 distinto del ácido fosfórico. Preferiblemente se emplea ácido sulfúrico. Se aconseja añadir el ácido mineral en forma concentrada. El disolvente se emplea en cantidades que dependen de la concentración de P_2O_5 del ácido fosfórico de
25 procedimiento en húmedo, impurificado. Es decir, los disolventes son añadidos en cantidades crecientes al disminuir la

concentración de P_2O_5 del ácido. Así, por ejemplo, en el caso de utilizarse alcoholes con 5 átomos de carbono en calidad de disolvente y en el caso de contenidos de P_2O_5 de los ácidos en cada caso de 43 a 50% en peso, los alcoholes se emplean correspondientemente en cada caso en 5,5 a 2,5 partes en volumen por 1 parte en volumen de ácido. La extracción puede ser llevada a cabo a temperaturas entre 0 y 98°C; preferiblemente se escogen temperaturas entre 20 y 40°C. Para la extracción se aconseja utilizar una instalación en contracorriente a base de 4 a 6 etapas, preferiblemente de 5 etapas. El residuo resultante durante la extracción puede ser transformado con facilidad, mediante adición de cantidades adecuadas de cal viva en un producto desechable a vertederos, sólido, que reacciona de modo neutro. Además de por destilación azeotrópica, el disolvente saturado con agua, caliente, conducido en circuito cerrado y obtenido de manera conocida mediante reextracción del extracto orgánico obtenido de ácido fosfórico con hidróxidos de metales alcalinos, puede ser deshidratado parcialmente hasta menos de la mitad del volumen sometiéndolo de modo conocido a una refrigeración en vacío.

De modo especialmente ventajoso, el procedimiento de acuerdo con el invento se lleva a cabo según el siguiente esquema de flujo, que consiste en que el ácido fosfórico de procedimiento en húmedo A a purificar se mezcla con una solución de lavado B que procede de una etapa III posterior, y la mezcla se introduce en una instalación en contracorriente I, en la que es extraída con el disolvente N, antes menciona-

do, que contiene agua y ácido mineral. El extracto orgánico de ácido fosfórico H, obtenido en tal caso, es lavado luego en la etapa de lavado III ya mencionada, y la solución de lavado B resultante es recirculada para el mezclado con el ácido fosfórico de procedimiento en húmedo A. A partir del extracto orgánico de ácido fosfórico O, lavado, se obtiene a continuación el ácido fosfórico purificado K de manera en sí conocida por reextracción IV bien sea en forma de ácido libre con ayuda de agua bien sea como fosfatos de metales alcalinos con ayuda de álcalis J. El disolvente L recuperado en tal caso contiene agua, por lo que desde él se elimina el agua en una etapa V, prevista para ello hasta llegar al contenido residual deseado, el agua M separada es recirculada a la etapa de lavado III y el disolvente parcialmente deshidratado D es mezclado con el ácido mineral C para formar la mezcla N, que es empleada en la instalación en contracorriente I para la extracción del ácido fosfórico de procedimiento en húmedo A. Finalmente, el producto refinado E que queda en esta extracción, es hecho reaccionar en un recipiente II con cal viva F para formar un residuo G sólido, que preferiblemente reacciona de modo neutro, el cual es muy bien apropiado como producto desechable a vertederos.

Mediante el procedimiento según el invento resultan las siguientes ventajas:

1. En contra del prejuicio existente en los sectores especializados, al emplearse disolventes parcialmente

miscibles con agua que tienen un contenido de agua de más de 0% y menos de 50% de su saturación, en la extracción de ácido de procedimiento en húmedo no resulta ningún producto refinado sólido o que ya no es capaz de fluir. Especialmente, mediante el empleo adecuado de ácidos minerales conjuntamente con el disolvente en contracorriente, de acuerdo con el invento se transforman sales de fosfato ácidas en sales ácidas de otros ácidos minerales, con lo cual se influye considerablemente sobre la consistencia y aptitud para el almacenamiento del producto refinado. Los productos refinados que resultan en el procedimiento según el invento, tienen una consistencia líquida o capacidad de fluir, estable durante un espacio de tiempo de al menos 4 semanas.

2. Se disminuyen considerablemente las pérdidas de P_2O_5 en comparación con modos de trabajo sin el empleo de ácidos minerales en contracorriente. Dependiendo del tipo del ácido fosfórico en bruto empleado, las pérdidas de P_2O_5 , por ejemplo en el caso de ácidos procedentes de fosfato de Marruecos, dependiendo del tipo de ácido, son reducidas desde 3 a 7% hasta 1,5 a 3% del P_2O_5 total. En el caso de los ácidos todavía más intensamente impurificados procedentes de fosfato de Florida, la pérdida disminuye incluso desde 15 a 18% hasta 5 a 7% del mencionado P_2O_5 .

3. Mediante la conducción en contracorriente del ácido mineral mezclado con el disolvente orgánico se suprime la extracción conjunta del ácido mineral, que tiene lugar en caso contrario.

4. la formación de una única sustancia de desecho sólida en pequeña cantidad abre el camino a un modo de procedimiento exento de aguas residuales, no contaminante del ambiente, y a pesar de ello independiente del trabajo combinado con otros productos.

5. El invento permite la realización en solo 4 hasta 6 etapas de extracción.

Con ayuda de los siguientes ejemplos se ha de explicar todavía con mayor detalle el procedimiento, sin que por ello tenga que estar limitado el objeto del invento a dichos ejemplos.

Ejemplo 1.

Un ácido fosfórico en bruto de Florida, usual en el comercio, contiene 50,0% en peso de P_2O_5 y las siguientes impurezas principales, referidas a % de P_2O_5 :

Fe	2,48 %
Al	1,60 %
Mg	0,56 %
Ca	0,13 %
V	260 ppm
Mn	760 ppm
SO_4	0,15 %

400 kg/hora de este ácido bruto A junto con 55,5 kg/hora de solución de lavado recirculada B se condujeron en una batería de contracorriente I de cinco etapas, en contracorriente con una mezcla N de 21,5 kg/hora de ácido sulfúrico concentrado C (96% de H_2SO_4) y 1142,7 kg/hora de alcohol

amílico D procedente de la síntesis oxo con 2,0% de contenido de H₂O (22,8 kg/hora de H₂O). Quedaron 91,8 kg/hora de producto refinado E con 10,0 kg/hora de P₂O₅, de manera que la pérdida final, referida al P₂O₅ empleado con el ácido bruto, fue de 5,0 %. Este producto refinado E fue hecho reaccionar con 16,5 kg/hora de CaO F en un mezclador de doble árbol II, no calentado, para formar un producto desechable a vertederos, desmenuzable y sólido G, en una cantidad de 98,5 kg/hora, y el agua que se evaporaba fue succionada.

Junto al otro extremo de la batería de contracorriente I resultaron 1527,9 kg/hora de extracto bruto H con un contenido de 13,7 % de P₂O₅, a partir del cual después de un lavado en contracorriente de varias etapas III con una reextracción de una sola etapa IV con lejía de sosa concentrada J (50% de NaOH) se obtuvieron 570,5 toneladas/hora de solución de fosfato monosódico K con 33,3% en peso de P₂O₅. Las impurezas principales del ácido bruto estaban presentes en la solución de sal con los siguientes contenidos residuales, referido a % de P₂O₅:

- 20 Fe < 20 ppm
- Al < 20 ppm
- Mg < 10 ppm
- Ca < 20 ppm
- V < 3 ppm
- 25 Mn < 1 ppm
- SO₄ < 0,1 %

Después de la reextracción IV, el alcohol amílico L

saturado parcialmente con agua, calentado a 78°C por el calor de neutralización, penetró en un sistema de aparatos para refrigeración en vacío V. Sin calentamiento adicional resultaron 1142,7 kg/hora de alcohol amílico D con un contenido de agua de 2,0% con una temperatura de 32°C. Este alcohol, después de añadir el ácido sulfúrico C, fue recirculado en forma de mezcla N en la etapa de extracción I, mientras que el agua separada fue devuelta en una cantidad de 42,1 kg/hora de H₂O a la etapa de lavado III del extracto bruto H.

Ejemplo 2.

Un ácido fosfórico bruto de Marruecos, usual en el comercio, contenía 50,3% en peso de P₂O₅ y las siguientes impurezas principales, referidas a % de P₂O₅:

15	Fe	4070 ppm
	Al	2200 ppm
	Mg	8460 ppm
	Ca	2500 ppm
	V	460 ppm
20	Mn	80 ppm
	SO ₄	0,15 %

400 kg/hora de este ácido bruto A, junto con 55,5 kg/hora de solución de lavado B recirculada, fueron conducidos en una batería de contracorriente I de seis etapas, en contracorriente con una mezcla N de 8,8 kg/hora de ácido sulfúrico concentrado C (96% de H₂SO₄) y 1142,7 kg/hora de alcohol amílico D procedente de la síntesis oxo con un con-

tenido de H_2O de 2,0% (22,8 kg/hora de H_2O). Quedaron 72 kg/hora de producto refinado E con 3,1 kg/hora de P_2O_5 , de manera que la pérdida final, referida al P_2O_5 empleado con el ácido bruto, fue de 2,0%. Este producto refinado E fue

5 hecho reaccionar con 10,9 kg/hora de cal viva F en un mezclador de doble árbol II, no calentado, para formar un producto desechable a vertederos G, desmenuzable y sólido, en una cantidad de 75 kg/hora; el agua que se evaporaba fue

10 succionada. Junto al otro extremo de la batería de contracorriente I resultaron 1534,5 kg/hora de extracto bruto H con un contenido de 14,0% de P_2O_5 , a partir del cual, después de un lavado en contracorriente de varias etapas III y de una reextracción en varias etapas IV con agua J, se obtuvieron 555,4 kg/hora de ácido fosfórico puro K con 35,5%

15 en peso de P_2O_5 . Las impurezas principales del ácido bruto estaban presentes en el ácido fosfórico purificado con los siguientes contenidos residuales, referidos a % de P_2O_5 :

Fe < 20 ppm

Al < 20 ppm

20 Mg < 10 ppm

Ca < 20 ppm

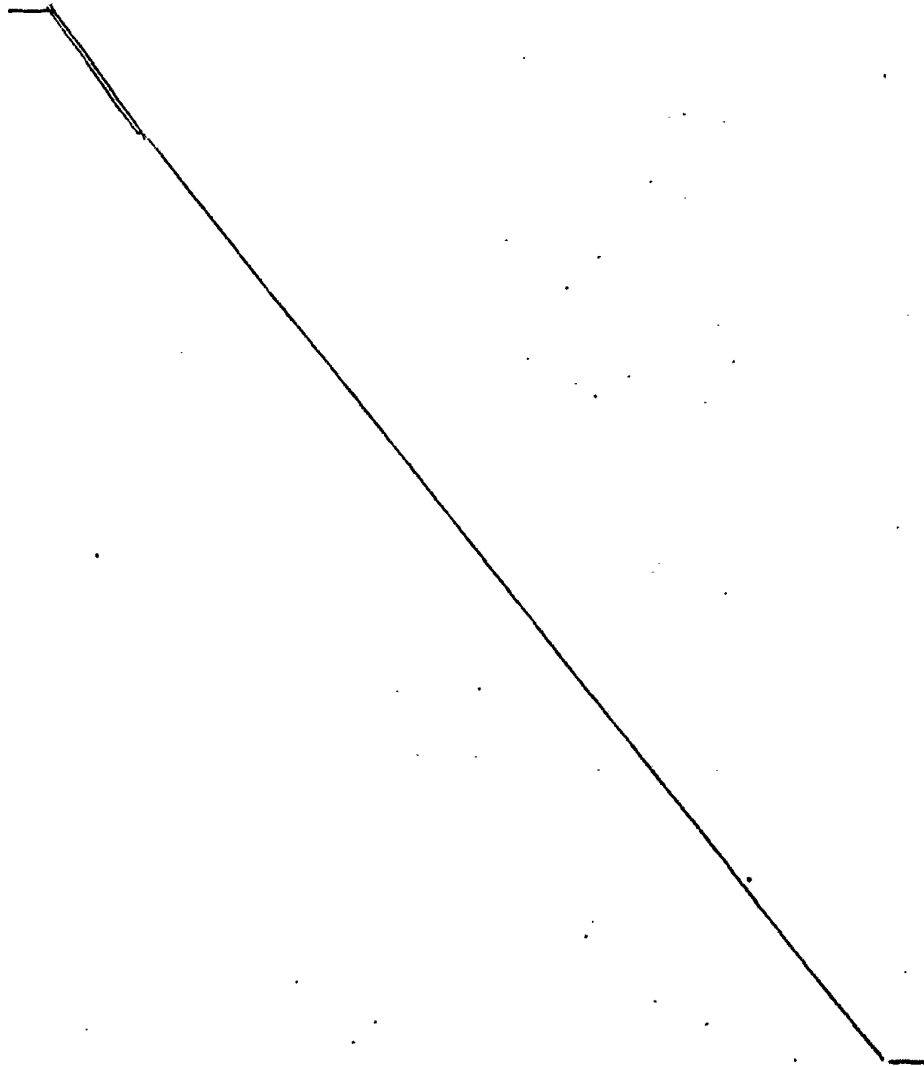
V < 3 ppm

Mn < 1 ppm

SO_4 < 0,1 %

25 En la reextracción IV resultaron además de ello también 1.245,33 kg/hora de alcohol amílico L saturado con agua (10,0% de H_2O) a la temperatura ambiente. Mediante una

destilación azeótropa continua V el alcohol fue deshidratado hasta un contenido residual de 2,0% de H_2O ; retornaron a la batería de extracción I 1.142,7 kg/hora del alcohol amílico D con 22,8 kg/hora de agua disuelta después de haberse mezclado con el ácido sulfúrico concentrado C. Además de ello, 102,6 kg/hora de agua destilada M, que contenía una pequeña cantidad de disolvente, fueron recirculados parcialmente al lavado de extracto bruto III, y parcialmente desechados, tras haber separado el disolvente.



- REIVINDICACIONES -

1. Procedimiento para la purificación de ácido fosfórico de procedimiento en húmedo mediante extracción en contracorriente con un disolvente orgánico en el que el agua es limitadamente soluble y que es capaz de recoger el ácido fosfórico, por separación del extracto orgánico de ácido fosfórico respecto del residuo del ácido fosfórico de procedimiento en húmedo no recogido por el disolvente, y por recuperación del ácido fosfórico a partir del extracto orgánico de ácido fosfórico, caracterizado porque se emplea el disolvente con un contenido de agua que es mayor que 0% y menor que 50% de la concentración de saturación del disolvente con agua, y con un contenido de un ácido mineral, que corresponde a la proporción en moles de fosfato fijada a cationes en el ácido bruto.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se emplea el disolvente con un contenido de agua que asciende a 15 hasta 30% de su concentración de saturación.
3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque en calidad de disolvente orgánico se emplean alcoholes con 5 átomos de carbono.
4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el disolvente empleado, después de recuperación del ácido fosfórico purificado, se conduce en circuito cerrado.

mCe

5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque al disolvente, antes de la extracción, se le añade un ácido mineral, que es un ácido distinto del ácido fosfórico.

5 6. Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque en calidad de ácido mineral se utiliza ácido sulfúrico.

7. Procedimiento según las reivindicaciones 5 ó 6, caracterizado porque el ácido mineral se emplea en forma concentrada.
10

8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque el disolvente se emplea en cantidades que dependen de la concentración de P_2O_5 del ácido fosfórico de procedimiento en húmedo, impurificado, añadiéndose el disolvente en cantidades crecientes al disminuir la concentración de P_2O_5 del ácido.
15

9. Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque en el caso de utilizarse alcoholes con 5 átomos de carbono en calidad de disolvente y con contenidos de P_2O_5 de los ácidos en cada caso en 43 a 50% en peso, los alcoholes se emplean correspondientemente en cada caso en 5,5 hasta 2,5 partes en volumen por 1 parte en volumen de ácido.
20

10. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque la extracción se lleva a cabo a temperaturas entre 0 y 98°C.

m. G.


11. Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado porque la extracción se lleva a cabo a temperaturas entre 20 y 40°C.
- 5 12. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado porque la extracción se lleva a cabo en una instalación de contracorriente a base de 4 hasta 6 etapas.
13. Procedimiento según la reivindicación 12, caracterizado porque la extracción se lleva a cabo en una instalación de contracorriente de 5 etapas.
- 10 14. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 13, caracterizado porque el residuo que resulta durante la extracción es transformado en un producto desechable a vertederos, sólido, de reacción neutra, mediante adición de cal viva.
- 15 15. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 14, caracterizado porque se somete a una refrigeración en vacío al disolvente saturado con agua, caliente, obtenido de manera conocida por reextracción con hidróxidos de metales alcalinos del extracto orgánico de ácido fosfórico que se ha obtenido,
- 20 y de este modo se le deshidrata parcialmente a menos de la mitad del valor de saturación.
16. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 15, caracterizado porque a) al ácido fosfórico de procedimiento en húmedo a purificar se le añade una solución de lavado que procede de una etapa posterior, y la mezcla obtenida de áci-

mce

do fosfórico es extraída en contracorriente con el disolvente que contiene agua y ácido mineral; b) se lava el extracto orgánico de ácido fosfórico obtenido en tal caso y la solución de lavado resultante se recircula para el mezclado con el ácido fosfórico de procedimiento en húmedo a purificar; c) el extracto de ácido fosfórico lavado se transforma o bien por reextracción con agua en ácido fosfórico purificado o bien por reacción con álcalis en fosfatos de metales alcalinos puros; d) a partir del disolvente que contiene agua, que resulta en tal caso, se elimina agua, la fase acuosa obtenida se devuelve para el lavado del extracto orgánico de ácido fosfórico y el disolvente resultante, tras mezclar con el ácido mineral, es recirculado para la extracción del ácido fosfórico de procedimiento en húmedo; y e) el producto refinado que queda en la extracción de ácido fosfórico de procedimiento en húmedo se hace reaccionar con cal viva para formar un residuo sólido.

17. PROCEDIMIENTO PARA LA PURIFICACION DE ACIDO FOSFORICO DE PROCEDIMIENTO EN HUMEDO.

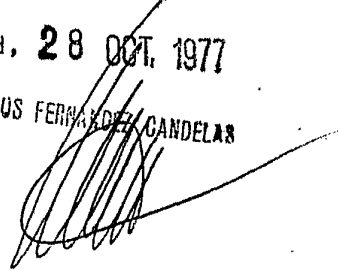
20 Tal como se describe y reivindica en la presente



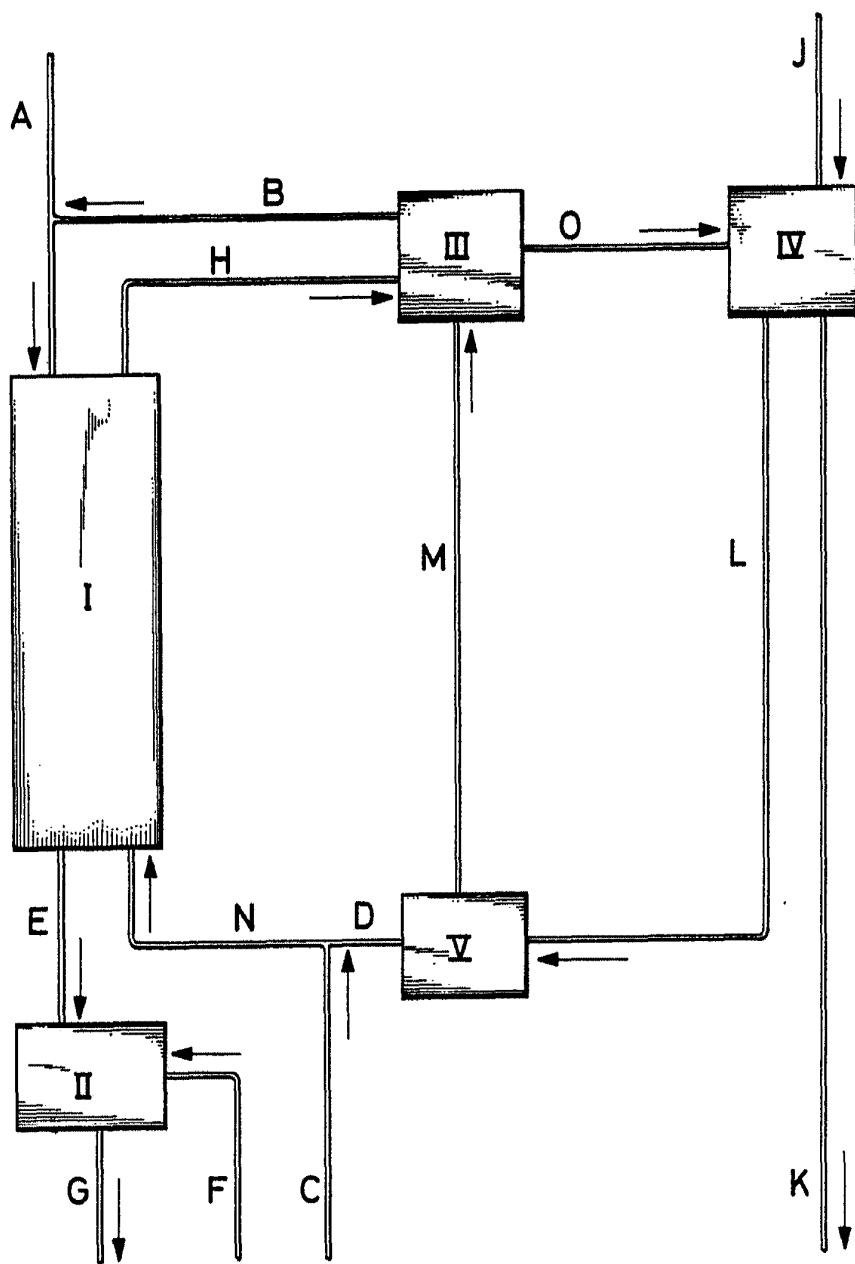
Memoria Descriptiva, que consta de dieciséis hojas escritas a máquina por una sola cara, y de sus correspondientes dibujos.

Madrid, 28 OCT. 1977

CARLOS FERNÁNDEZ CANDELAS
PP



me



Escala variable

Madrid, 28 Octubre 1977

GABRIEL ESPINOSA YARDOLAS
P. P.