

MINISTERIO DE INDUSTRIA  
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



CONCEDIDA

464265

|                       |
|-----------------------|
| NUMERO                |
| FECHA DE PRESENTACION |

10 A 1

(Case 26/76)

**PATENTE DE INVENCION**

|                              |                   |         |
|------------------------------|-------------------|---------|
| 30 PRIORIDADES:<br>31 NUMERO | 32 FECHA          | 33 PAIS |
| 29543-A/76                   | 19 Noviembre 1976 | Italia  |

|                        |                                |                                      |
|------------------------|--------------------------------|--------------------------------------|
| 47 FECHA DE PUBLICIDAD | 51 CLASIFICACION INTERNACIONAL | 62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA |
|                        | E01B/C11D                      |                                      |

64 TITULO DE LA INVENCION

"UN PROCEDIMIENTO, PARA LA PREPARACION DE TRIPOLIFOSFATO SODICO"

71 SOLICITANTE (S)

EUTECO, S.p.A.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

Via Galiani, 11 MILAN (Italia)

72 INVENTOR (ES)

Onorio GALLISTRU, Artemio GELLERA y Luciano CAVALLI

73 TITULAR (ES)

EUTECO, S.p.A.

74 REPRESENTANTE

D. JAIME ISERN CUYAS, Agente Oficial de la Propiedad Industrial.

UNE A-4 MOD. 3108

5 JUL. 1978

UTILICESE COMO PRIMERA PAGINA DE LA MEMORIA

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

BAD ORIGINAL

MEMORIA DESCRIPTIVA

El presente invento se refiere a la producción de tripolifosfato sódico de muy elevada pureza, a partir de ácido fosfórico acuoso obtenido con el método -  
5 húmedo.

Los tripolifosfatos de metal alcalino y especialmente el tripolifosfato, se utilizan ampliamente como agentes secuestradores en composiciones detergentes y en otros agentes de limpieza, y para estos empleos se requie  
10 ren productos con cantidades muy bajas de contaminantes.

En el arte el tripolifosfato sódico se obtiene según un procedimiento que incluye, por lo general, la serie de etapas siguientes:

- se neutraliza la solución de ácido fosfórico -  
15 con hidróxido sódico acuoso hasta un pH neutro o aproximadamente neutro y se separan por filtración las impurezas precipitadas resultantes de este tratamiento neutralizante;

- la solución filtrada se concentra, de ser necesario, y se filtra la solución concentrada;

- se separa el agua por evaporación hasta sequedad y por último se calcina el residuo de evaporación.

Cuando en el procedimiento que se discute se utiliza ácido fosfórico producido con el método húmedo, o -  
25 sea mediante ataque de minerales de fosfato por ácido sulfúrico, no resulta fácil preparar tripolifosfato sódico con cualidades de pureza aceptables.

Esto se debe a la presencia de numerosas impurezas que se derivan del mineral fosfato, algunas de las  
30 cuales no pueden separarse satisfactoriamente antes del

tratamiento neutralizante o durante dicho tratamiento.

Asi pues, por ejemplo, los compuestos de magnesio están normalmente presentes en la solución que se envía para el secado en cantidades de alrededor 1500-3000 ppm (como metal) con respecto al contenido de  $P_2O_5$  de dicha solución y la separación de dichos compuestos resulta particularmente difícil.

Otras impurezas contaminantes son los compuestos de calcio, hierro, aluminio, níquel y cromo.

De conformidad con el presente invento el contenido de metales contaminantes en el tripolifosfato sódico se reduce a valores inapreciablemente bajos cuando, en el proceso indicado, se observan condiciones especiales en la etapa de neutralización del ácido y cuando la solución de fosfato sódico se trata térmicamente a elevada temperatura antes de enviarla a la etapa de secado.

Asi pues, el invento proporciona un procedimiento para la preparación de tripolifosfato sódico en donde se neutraliza una solución acuosa de ácido fosfórico obtenida con el método húmedo mediante la adición de una solución acuosa de hidróxido sódico, se separan las impurezas precipitadas de la solución de fosfato sódico, se evapora la solución de fosfato sódico hasta sequedad y se calcina el residuo de evaporación, que se caracteriza porque dicha solución acuosa de ácido fosfórico se neutraliza a una temperatura que no exceda de 85°C, se deja madurar el producto de neutralización a una temperatura comprendida entre 70° y 85°C durante un periodo de por lo menos una hora antes de separar dichas impurezas precipitadas, se concentra, de ser necesario, la solución de fosfato sódico, para lle-

var su contenido de fosfato sódico a un valor de por lo me-  
nos el 40% en peso, con separación de las impurezas preci-  
pitadas así obtenidas de la solución concentrada resultante,  
y la solución de fosfato sódico, que tiene un contenido de  
5 fosfato sódico de por lo menos el 40% en peso, se somete,  
antes de la evaporación hasta sequedad, a un tratamiento  
térmico a una temperatura comprendida entre 100° y 200°C,  
hasta el punto de ebullición o por debajo, y a una presión  
atmosférica o superatmosférica, durante un período tal que  
10 induzca la precipitación sustancialmente completa de los -  
compuestos de magnesio disueltos en dicha solución de fos-  
fato sódico, separándose el precipitado resultante de este  
tratamiento térmico de la solución tratada térmicamente.

En el arte anterior se ha sugerido someter  
15 las soluciones de fosfato sódico a un tratamiento térmico  
y concentrar la solución así tratada a un contenido de  
 $P_2O_5$  de alrededor del 30% en peso, para mejorar la pureza  
de la solución antes de remitirla a la etapa de secado.

Sin embargo, este tratamiento térmico se -  
20 lleva a cabo a temperaturas relativamente bajas sobre so-  
luciones que tienen un contenido reducido de  $P_2O_5$ , o sea  
bajo condiciones tales que no se obtienen los objetos del  
presente invento, teniendo también en cuenta que no se to-  
ma una precaución especial en la etapa de neutralización.

Operando de conformidad con el procedimien-  
25 to del presente invento el contenido del magnesio residual  
en la solución enviada para secado o equivalentemente en  
el tripolifosfato sódico, se reduce generalmente a valores  
que no exceden de 250 ppm y típicamente de 100-250 ppm --  
30 (como metal) con referencia al contenido de  $P_2O_5$ . Al pro

pio tiempo el contenido de otros metales contaminantes se reduce a valores inapreciablemente bajos.

Como se sabe por el arte, el ácido fosfórico acuoso obtenido con el método húmedo, que tiene por lo general un contenido de  $P_2O_5$  del orden del 30-50% en peso se purifica, convenientemente, antes del tratamiento de - neutralización, precipitando los iones de sulfato mediante la adición de una sal de bario (por ejemplo carbonato de - bario) y reduciendo las sales de vanadio y de cromo con la adición de un agente reductor apropiado (por ejemplo hierro en polvo). Es también ventajoso el tratamiento con carbón activado, u otro material, para separar las sustancias orgánicas que están presentes en la solución ácida. Estos - tratamientos de purificación se efectúan, por lo general, a una temperatura del orden de 60-70°C.

La solución de ácido fosfórico así purificada se neutraliza con hidróxido sódico acuoso, generalmente hasta un pH neutro o aproximadamente neutro, y según el presente invento no es crítica la temperatura con que se lleva a cabo dicha neutralización.

Mas particularmente la neutralización se lleva a cabo a una temperatura que no excede de 85°C. y generalmente a una temperatura comprendida entre 70° y 85°C con valores óptimos del orden de 80°C.

De preferencia se adiciona hidróxido sódico con una concentración del 40-50% en peso a la solución de ácido fosfórico mantenida bajo intensa agitación. La adición se efectúa lenta y gradualmente, manteniendo la temperatura de la masa dentro de la gama deseada de valores y evitando tanto como sea posible sobrecalentamientos loca-

les que pueden producirse en las zonas donde entran en con  
tanto los reactivos.

La neutralización puede llevarse a cabo en  
una sola etapa o en varias etapas distintas. Según una  
5 modalidad preferida ésta se lleva a cabo adicionando pri-  
mero hidróxido sódico acuoso hasta una cantidad correspon-  
diente a la necesaria para la formación del fosfato mono-  
sódico.

Bajo estas circunstancias el pH del medio -  
10 reaccional se lleva a un valor del orden de 3,8-4 y se ob-  
tienen condiciones apropiadas para la precipitación del -  
hierro divalente y aluminio en forma de fosfatos.

Luego se completa la neutralización adicio-  
nando hidróxido sódico acuoso hasta una relación  $\text{Na}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5$   
15 del orden de 1,65 - 1,70, correspondiente a la formación  
de 2 moles del fosfato disódico por cada mol del fosfato  
monosódico. Cuando esta concentración se alcanza el pH -  
del medio es del orden de 6,7-6,8 y se produce la precipi-  
tación del calcio y de parte del magnesio en forma de fos-  
20 fatos.

Todas estas operaciones se llevan a cabo man-  
teniendo la temperatura a los valores expuestos y siguien-  
do el procedimiento previamente indicado.

Según el presente invento se madura el produc-  
25 to neutralizado a una temperatura comprendida entre 70°C y  
85°C durante por lo menos una hora.

El periodo de maduración máximo no es criti-  
co y depende, esencialmente, de consideraciones económicas.  
Se ha establecido que, generalmente resultan satisfactorios  
30 periodos del orden de 2-3 horas.

Calentando el producto neutralizado de este modo el precipitado resultará fácil y completamente filtrable y la solución resultante de fosfatos sódicos pueden someterse a continuación a los otros tratamientos para producir tripolifosfato sódico con un elevado grado de pureza.

Se ha establecido, en efecto, que la ausencia de maduración, o el empleo de temperaturas distintas de las indicadas para la maduración del producto de neutralización o también la imperfecta filtración de éste, dan soluciones de las que resulta luego difícil separar los compuestos de magnesio y los otros metales contaminantes.

Cuando la neutralización se lleva a cabo en dos etapas distintas, tal como se ha indicado previamente, cada etapa es seguida de maduración bajo las condiciones previamente indicadas.

La solución, después de la separación del precipitado, se concentra por lo general para llevar su contenido de fosfato sódico a un valor de por lo menos el 40% en peso, y por lo general de 40% a 50% en peso, y durante este tratamiento puede producirse precipitación adicional de compuestos de magnesio, hierro, calcio y aluminio. La concentración puede no ser necesaria cuando la solución neutralizada contiene del 40% a alrededor del 50% en peso de fosfatos sódicos.

En cada caso dicha solución (concentrada o no) contiene compuestos de magnesio en cantidades típicamente del orden de 1500-3000 ppm (como metal) con referencia al contenido de  $P_2O_5$ , así como cantidades notables de compuestos de otros metales contaminantes, tal como com

puestos de cromo, calcio, hierro, aluminio y níquel.

De conformidad con el presente in  
vento dicha solución de fosfatos sódicos se somete luego  
a un tratamiento térmico a una temperatura comprendida en  
5      tre 100 y 200°C al punto de ebullición o por debajo, even-  
tualmente bajo presión, y el tratamiento se prosigue hasta  
que la precipitación de las sales de los metales contami-  
nantes es sustancialmente completa.

Mas particularmente contra mayor  
10      es la temperatura elegida y mayor la concentración del fos-  
fato sódico en la solución sometida a tratamiento, mas -  
breve será el periodo de calentamiento.

Así pues, por ejemplo, con un con-  
tenido de fosfato sódico del orden del 40% en peso se ob-  
15      tiene buena precipitación manteniendo la ebullición a la  
presión atmosférica durante dos horas, mientras que con -  
las mismas condiciones de temperatura las soluciones con  
un contenido de fosfato sódico del orden del 50% en peso  
requieren periodos de alrededor de 30 minutos.

20      Un aumento en la temperatura de tratamiento permite una  
disminución correspondiente en el periodo de tratamiento  
que ha de obtenerse.

El tratamiento térmico no debe lle-  
varse a cabo durante periodos que exceden sustancialmente  
25      los tiempos máximos para la precipitación sustancialmente  
completa de los compuestos de magnesio. En efecto, perio-  
dos excesivamente prolongados pueden resultar en una redi-  
solución parcial del precipitado.

En cualquier caso es preferible o  
30      perar a presión superatmosférica y a una temperatura supe

rior a la temperatura de ebullición de la solución de fosfato a la presión atmosférica, debido a que bajo estas condiciones se requieren tiempos de tratamiento mas breves y se obtiene un precipitado mas facilmente filtrable.

5                   En cada caso se separa el precipitado así obtenido, generalmente mediante filtración, y se seca la solución resultante según métodos conocidos.

10                   Luego se efectúa la calcinación del residuo, generalmente a 400-500°C, con la consiguiente formación de tripolifosfato sódico.

15                   Operando según el presente invento, se reduce el contenido de magnesio en dicho tripolifosfato hasta valores típicamente del orden de 100-250 ppm y los contenidos en ppm de las otras impurezas son típicamente los siguientes: calcio 70, hierro 3, aluminio 10, níquel 25 y cromo 3,

20                   Los contenidos se calculan en cada caso como metal y con referencia al contenido de  $P_2O_5$  de las soluciones de fosfato sódico enviadas al secado, o tambien del tripolifosfato sódico.

25                   Estos resultados se obtienen solo cuando se respetan las condiciones operativas descritas tanto en la etapa de neutralización del ácido como también en la del tratamiento térmico de la solución de fosfato sódico.

30                   En los ejemplos experimentales siguientes, una solución acuosa de ácido fosfórico obtenida con el método húmedo, que tiene una concentración del 45% en peso se trata convenientemente con carbonato de bario, limaduras de hierro y carbón activado, como se conoce en el arte.

Después de decantar y separar el pre

cipitado, se neutraliza la solución ácida en una primera -  
etapa con una solución acuosa al 50% en peso de hidróxido  
sódico, hasta una relación  $\text{Na}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5$  de aproximadamente 1.  
Luego se lleva a cabo la neutralización en una segunda e-  
5 tapa hasta una relación de  $\text{Na}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5$  de aproximadamente 1,7

Después de la filtración del preci-  
pitado se recupera la solución acuosa con un contenido de  
fosfato sódico del orden del 30-40% en peso.

Esta solución se somete a un trata-  
10 miento térmico, tal cual, o después de concentración median-  
te evaporación de agua y filtración subsiguiente. La con-  
centración se lleva a cabo a presión subatmosférica, a una  
temperatura inferior a 80°C hasta que el contenido de fos-  
fato sódico se lleva al valor deseado.

15 Luego se separa el precipitado re-  
sultante del tratamiento térmico y se evapora la solución  
tratada térmicamente hasta sequedad.

Por último se calcina el residuo de  
evaporación.

#### 20 EJEMPLO 1.

Operando tal como se ha descrito an-  
teriormente, se neutraliza la solución de ácido fosfórico  
con hidróxido sódico acuoso a 80°C hasta una relación de  
 $\text{Na}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5$  de aproximadamente 1 y luego se deja madurar du-  
25 rante tres horas a 80°C.

Luego se lleva a cabo la neutraliza-  
ción hasta una relación de  $\text{Na}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5$  de alrededor de 1,7 y  
se deja madurar la solución durante dos horas a 80°C.

La neutralización se efectúa adicio-  
30 nando el hidróxido sódico acuoso de forma lenta y gradual

a la solución de ácido fosfórico manteniendo la masa bajo vigorosa agitación.

Se separa por filtración el precipitado y se obtiene una solución con un contenido de fosfato sódico del 30,91% en peso.

La solución se divide en tres fracciones. La primera fracción no se concentra, mientras que la segunda fracción se concentra evaporando el agua a presión subatmosférica y a una temperatura inferior a 80°C hasta un contenido de fosfato sódico del 40,25%, y la tercera fracción se concentra bajo las mismas condiciones hasta un contenido del 47,8% en peso.

Las tres fracciones se tratan térmicamente a presión atmosférica y al punto de ebullición (103-110°C) y se determina el contenido de metales contaminantes todavía disueltos en estas soluciones después de distintos periodos de calentamiento.

Más particularmente los resultados obtenidos con la primera fracción se exponen en la Tabla 1, los obtenidos con la segunda fracción en la Tabla 2 y los obtenidos con la tercera fracción en la Tabla 3.

Los contenidos de metales contaminantes se expresan en partes por millon y se refieren al contenido de  $P_2O_5$  en las soluciones citadas.

TABLA 1

| Tiempo<br>(minutos) | Ca  | Mg   | Fe | Al | Ni | Cr |
|---------------------|-----|------|----|----|----|----|
| 0                   | 460 | 2920 | 37 | 28 | 56 | 12 |

TABLA 1 continuación

|   | Tiempo<br>(minutos) | Ca  | Mg   | Fe | Al | Ni | Cr |
|---|---------------------|-----|------|----|----|----|----|
| 5 | 60                  | 460 | 2920 | 29 | 28 | 56 | 11 |
|   | 120                 | 435 | 2920 | 32 | 23 | 53 | 10 |
|   | 180                 | -   | 2800 | -  | -  | -  | -  |
|   | 300                 | -   | 2850 | -  | -  | -  | -  |

10

TABLA 2

|    | Tiempo<br>(minutos) | Ca  | Mg   | Fe | Al | Ni | Cr |
|----|---------------------|-----|------|----|----|----|----|
| 15 | 0                   | 524 | 3360 | 36 | 27 | 52 | 14 |
|    | 30                  | 436 | 2860 | 29 | 21 | 52 | 10 |
|    | 60                  | 378 | 2360 | 16 | 24 | 52 | 9  |
|    | 120                 | 72  | 225  | 4  | 13 | 27 | 4  |
|    | 180                 | 56  | 144  | 4  | 10 | 23 | 3  |
| 20 | 240                 | 73  | 205  | 2  | 10 | 23 | 2  |

TABLA 3

|    | Tiempo<br>(minutos) | Ca  | Mg   | Fe | Al | Ni | Cr |
|----|---------------------|-----|------|----|----|----|----|
| 25 | 0                   | 422 | 3454 | 32 | 26 | 60 | 12 |
|    | 15                  | 89  | 238  | 6  | 10 | 36 | 6  |
|    | 30                  | 60  | 194  | 6  | 10 | 29 | 4  |
|    | 60                  | 60  | 129  | 6  | 10 | 24 | 4  |
| 30 |                     |     |      |    |    |    |    |

TABLA 3 continuación

|   | Tiempo<br>(minutos) | Ca | Mg  | Fe | Al | Ni | Cr |
|---|---------------------|----|-----|----|----|----|----|
| 5 | 90                  | 50 | 104 | 6  | 10 | 24 | 4  |
|   | 120                 | 67 | 122 | 3  | 10 | 24 | 4  |

EJEMPLO 2.

10 La segunda y tercera fracciones del ejemplo 1 que tienen, respectivamente, un contenido de fosfato sódico del 40,25% y 47,8% en peso se calientan a 180°C bajo una presión tal que se impida la ebullición, durante un periodo de unos 15 minutos.

15 Por último se efectúa la filtración del precipitado y la solución residual tiene un contenido de magnesio de 231 ppm en el caso de la segunda fracción y 211 ppm en el caso de la tercera fracción.

EJEMPLO 3.

20 Operando como en el ejemplo 1 se neutraliza la solución de ácido fosfórico a 100°C y se deja madurar a la misma temperatura.

25 Después de filtración del precipitado se concentra la solución hasta un contenido de fosfato sódico del 37,7% en peso.

Se hierve esta solución a la presión atmosférica y se determina el contenido de los metales contaminantes disueltos en dicha solución después de distintos periodos de calentamiento.

30 Los resultados se resumen en la Tabla 4.

TABLA 4

|   | Tiempo<br>(minutos) | Ca  | Mg   | Fe  | Al  | Ni | Cr |
|---|---------------------|-----|------|-----|-----|----|----|
| 5 | 0                   | 580 | 1860 | 130 | 240 | 45 | 15 |
|   | 30                  | 580 | 1860 | 130 | 240 | 45 | 15 |
|   | 60                  | 580 | 1860 | 130 | 240 | 45 | 15 |
|   | 120                 | 580 | 1860 | 120 | 240 | 45 | 15 |
|   | 180                 | 560 | 1860 | 120 | 240 | 45 | 15 |

REIVINDICACIONES

15 Descrito el objeto del presente invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones:

1.- Un procedimiento para la preparación de tripolifosfato sódico en donde se neutraliza una solución acuosa de ácido fosfórico obtenida con el método húmedo mediante la adición  
20 de una solución acuosa de hidróxido sódico, se separan las impurezas precipitadas de la solución de fosfato sódico, se evapora la solución de fosfato sódico hasta sequedad y se calcina el residuo de evaporación, caracterizado porque dicha solución acuosa de ácido fosfórico se neutraliza a una  
25 temperatura que no exceda de 85°C, se deja madurar el producto de neutralización a una temperatura comprendida entre 70° y 85°C durante un periodo de por lo menos una hora antes de separar dichas impurezas precipitadas, se concentra de ser necesario, la solución de fosfato sódico, para llevar su contenido de fosfato sódico a un valor de por lo -  
30

menos el 40% en peso, con separación de las impurezas -  
precipitadas así obtenidas de la solución concentrada re-  
sultante, y la solución de fosfato sódico, que tiene un  
5 contenido de fosfato sódico de por lo menos el 40% en -  
peso, se somete, antes de la evaporación hasta sequedad  
a un tratamiento térmico a una temperatura comprendida  
entre 100° y 200°C, hasta el punto de ebullición o por  
debajo, y a una presión atmosférica o superatmosférica,  
durante un periodo de tiempo que induzca la precipita-  
10 ción sustancialmente completa de los compuestos de mag-  
nesio disueltos en dicha solución de fosfato sódico, se  
parándose el precipitado resultante de este tratamien-  
to térmico de la solución tratada térmicamente.

2.- Un procedimiento, de conformidad con la reivindica-  
15 ción 1, caracterizado porque la neutralización de la so-  
lución de ácido fosfórico se verifica a una temperatura  
comprendida entre 70° y 85°C.

3.- Un procedimiento, de conformidad con la reivindica-  
ción 1 ó 2, caracterizado porque la maduración de dicho  
20 producto de neutralización se mantiene durante un perio-  
do de 2 a 3 horas.

4.- un procedimiento, de conformidad con cualquiera de  
las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque  
la neutralización de la solución de ácido fosfórico  
25 se verifica en dos etapas, adicionándose hidróxido  
sódico en la primera etapa en una cantidad necesaria  
para la formación de fosfato monosódico, y en la segun-  
da etapa en una cantidad necesaria para la formación de  
2 moles de fosfato disódico por cada mol de fosfato mono



-sódico, dejándose madurar el producto obtenido despues de cada etapa a una temperatura comprendida entre 70º y 85ºC. durante un periodo de por lo menos una hora.

5 5.- Un procedimiento, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la solución de fosfato sódico procedente de la neutralización citada se concentra a una temperatura inferior a 80ºC y a presión subatmosférica.

10 6.- Un procedimiento, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque dicha solución de fosfato sódico sometida a dicho tratamiento térmico tiene un contenido de fosfato sódico del 40 al 50% en peso.

15 7.- Un procedimiento de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque dicho tratamiento térmico se lleva a cabo durante un periodo tal que se obtenga en la solución de fosfato sódico un contenido de magnesio no superior a 250 ppm. con respecto al contenido de  $P_2O_5$  de dicha solución.

20 8.- Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 7, caracterizado porque dicho contenido de magnesio está comprendido entre 100 y 250 ppm.

25 9.- Un procedimiento, para la preparación de tripolifosfato sódico.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 16 hojas foliadas y escritas por una sola cara

Madrid, a 18 NOV. 1977

p.a.

mc.

JAIME ISERN

p.p.

Firmado: JOSE F. NIETO