

10 ES	11 NUMERO - 468.736	10 A1
21	22 FECHA DE PRESENTACION 12 ABRIL 1.978	

MNL



ESPAÑA

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

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:		
31 NUMERO 15135	32 FECHA 12 Abril 1.977	33 PAIS GRAN BRETAÑA
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL C07F	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
54 TITULO DE LA INVENCION UN METODO PARA LA PRODUCCION DE DERIVADOS FOSFATICOS.		
71 SOLICITANTE (S) ALBRIGHT & WILSON LIMITED.		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE P.O. Box 3, Oldbury, Warley-West Midlands, GRAN BRETAÑA		
72 INVENTOR (ES) Edward James Lowe; Arthur Wilson y Michael William Inshall todos de nacionalidad británica, los cuales han cedido sus derechos a la entidad solicitante.		
73 TITULAR (ES) El mismo solicitante.		
74 REPRESENTANTE D.BERNARDO UNGRIA GOIBURU		

1

RESUMEN DE LA INVENCION

5

El ácido fosfórico de vía húmeda se calienta, preferiblemente en un aparato de carbono y haciendo pasar una corriente alterna a través del ácido, a concentraciones superiores al 76 % de P_2O_5 y preferiblemente a temperaturas superiores a 500°C para separar el sulfato y el fluoruro y convertir las impurezas orgánicas y básicas en un precipitado filtrable: el ácido se separa del precipitado para obtener un producto cristalizabile de gran pureza.

10

COMPENDIO DE LA INVENCION

Esta invención se refiere a la purificación del ácido fosfórico de vía húmeda.

15

20

25

30

El ácido fosfórico de vía húmeda se obtiene por reacción de un ácido acuoso con mineral de fosfato cálcico. El ácido utilizado en la práctica comercial es ácido sulfúrico que forma un ácido fosfórico diluido a una concentración de P_2O_5 del 30 % en peso aproximadamente, junto con un precipitado de sulfato cálcico. Después de filtrar, el producto ácido está muy contaminado con sulfato, compuestos de flúor, materia orgánica, arsénico y diversas impurezas básicas que incluyen hierro, aluminio y magnesio. Debido al alto grado de contaminación, el ácido fosfórico de vía húmeda no es adecuado para muchas de las principales aplicaciones comerciales del mismo. Estas aplicaciones requieren la mayor pureza del ácido térmico, un producto preparado por el proceso mucho más costoso de reducción eléctrica que implica la reducción de un mineral de fosfato en un horno de arco eléctrico a fósforo elemental, que se oxida a P_2O_5 y se disuelve en agua para formar ácido fosfórico relativamente puro de cualquier concentración deseada.

1 Se han realizado muchos intentos para concentrar y/o
purificar el ácido de vía húmeda y obtener un producto de
mayor utilidad global. En la práctica, el método más utili-
5 zado consiste en calentar el ácido a vacío para destilar el
agua. Debido a las limitaciones físicas y químicas del sis-
tema, la máxima concentración alcanzable por este método
sin graves problemas es alrededor del 60 % en peso de P_2O_5 .
Esto representa la concentración comercial normal del ácido
de vía húmeda. Además, este ácido comercial de vía húmeda
10 contiene la totalidad excepto las más volátiles de las impu-
rezas originales en una forma más concentrada que el ácido
diluído original.

 Las propuestas de concentración de los ácidos de vía
húmeda a concentraciones más altas incluyen diversos méto-
15 dos de calefacción indirecta, a través de superficies cam-
biadoras de calor, o de calefacción directa por combustión
sumergida. Estos métodos no han tenido éxito en la prepara-
ción de ácidos residuales más concentrados del 65 al 75 %
de P_2O_5 aproximadamente, debido a la formación de metafosfa-
20 tos de las impurezas básicas que se depositan sobre cualquier
superficie cambiadora de calor en forma de incrustaciones y
que hacen que el ácido residual resulte demasiado viscoso
para ser manipulado comercialmente. Además, el ácido cada
vez se vuelve más coloreado. Estos problemas se hacen pro-
25 gresivamente más graves a medida que el ácido se calienta a
concentraciones superiores al 70 % de P_2O_5 .

 Además, cuando se evapora el agua del ácido fosfóri-
co, algo de P_2O_5 tiende a destilar con el agua y puede ser
perdido del sistema. También presenta un riesgo potencial
30 de contaminación, requiriendo costosas operaciones de depura

1 ción por vía húmeda que, sin embargo, no permiten la recupera-
ción económica del P_2O_5 ya que los líquidos depuradores
habitualmente quedan muy contaminados con impurezas voláti-
les, como compuestos de flúor. Este factor también ha contri-
5 buído a aumentar las dificultades de calentar el ácido fos-
fórico a concentraciones superiores al 70 % de P_2O_5 .

La naturaleza altamente viscosa, intratable e impu-
ra del ácido fosfórico de vía húmeda siempre que se concen-
tra por encima del 70 % aproximadamente y las dificultades
de la emisión de humos han impedido hasta ahora cualquier
10 sería investigación de los derivados más concentrados del
75 % de P_2O_5 aproximadamente y han conducido a la opinión
general de que no es práctico conseguir derivados más concen-
trados por lo menos como productos comercialmente útiles a
partir del ácido de vía húmeda.
15

La patente canadiense n° 865.710 describe un método
de concentración de ácido fosfórico de vía húmeda por cale-
facción directa con una resistencia eléctrica, pasando a
través de la solución una corriente alterna eléctrica capaz
20 de calentar la solución suficientemente para evaporar el
agua de la misma. La patente canadiense citada se refiere
a la posibilidad de concentrar el ácido de vía húmeda de
más del 60 % de P_2O_5 a concentraciones correspondientes a
ácido polifosfórico, por ejemplo al 82 % e incluso más. Sin
25 embargo, puede verse que esta descripción es especulativa,
ya que la máxima concentración descrita en la memoria como
conseguida en cualquier ejemplo es del 72,5 % y porque el
aparato descrito en la memoria y utilizado en todos los
ejemplos no puede haber alcanzado una concentración consi-
30 derablemente mayor. Esto es debido a que se sabe que los

1 ladrillos con los que está construída la vasija son incapaces de resistir las altas temperaturas y las condiciones corrosivas asociadas con la ebullición del ácido fosfórico a concentraciones superiores a alrededor del 75 % de P_2O_5 o
5 más, a la presión atmosférica. No se sugiere en la memoria antes citada ni se conocí ninguna utilidad del ácido polifosfórico de una concentración tan alta, preparado a partir del ácido de vía húmeda, distinta de las derivadas del ácido térmico por adición de P_2O_5 al mismo. No cabría esperar
10 que estos derivados concentrados del ácido de vía húmeda fueran de ningún uso práctico porque es sabido que la concentración del ácido fosfórico de vía húmeda también concentra las impurezas menos volátiles, especialmente las impurezas básicas, así como la materia orgánica y los sulfatos, hasta que el ácido desarrolla una consistencia muy pastosa
15 que aparentemente elimina la posibilidad de todo valor comercial.

Ahora hemos intentado concentrar el ácido fosfórico de vía húmeda por calefacción directa con una resistencia eléctrica, utilizando un aparato mejorado capaz de operar a temperaturas superiores al punto de ebullición del ácido al 80 % de P_2O_5 . De esta forma hemos encontrado, como esperábamos, que a concentraciones comprendidas entre 65 y 70 %, la viscosidad aumenta bruscamente y hay indicios de la formación de metafosfatos, coloración del ácido y creciente
20 pérdida de P_2O_5 en los humos. No obstante, continuamos calentando hasta concentraciones superiores al 80 % en peso de P_2O_5 . Sorprendentemente, descubrimos que a concentraciones superiores a alrededor del 76 % de P_2O_5 (es decir, alrededor de 320°C a la presión atmosférica) se observan varios
25
30

1 cambios inesperados: la tendencia a la creciente coloración
desde verde oscuro a marrón oscuro al aumentar la concentra-
ción se invierte ya que alrededor del 80 % de P_2O_5 el ácido
se convierte en un líquido verde brillante; por encima de
5 alrededor del 82 % de P_2O_5 (es decir, alrededor de 500°C
a la presión atmosférica), las impurezas básicas comienzan
a sedimentarse como lodos filtrables de metafosfato que,
al separarlos, dejan un producto líquido móvil; el ion sul-
fato, normalmente considerado como contaminante no volátil,
10 comienza a volatilizarse del ácido por encima de una concen-
tración del 76 % de P_2O_5 dejando un ácido esencialmente
desulfatado a alrededor del 80 % de P_2O_5 , o alrededor de
450°C a la presión atmosférica; las impurezas orgánicas son
carbonizadas por encima del 76 % de P_2O_5 dejando partículas
15 filtrables de carbono que, posiblemente, pueden contribuir
a la purificación del ácido por absorción de las impurezas
y el arsénico es reducido por el carbono a un estado de va-
lencia inferior en el que es más fácilmente separado del
sistema, por ejemplo por reacción con cloruro añadido.

20 Como resultado acumulativo de todos los cambios cita-
dos, hemos descubierto, contrariamente a la creencia general
de los expertos en este campo, que puede obtenerse fácilmen-
te a partir del ácido de vía húmeda un ácido polifosfórico
útil, manejable, de pureza considerablemente aumentada y
25 concentraciones comprendidas entre 80 y 86 % de P_2O_5 .

Por ejemplo, hemos descubierto que el producto ácido
puede diluirse fácilmente a diluciones intermedias, v.g.
entre 50 y 75 % de P_2O_5 , a las cuales el ácido frío puede
filtrarse fácilmente para separar el carbono y las impure-
zas precipitadas, dejando un producto ácido final de calidad
30

1 considerablemente mejorada en comparación con la obtenida
concentrando directamente el ácido fosfórico de vía húmeda
hasta la concentración final equivalente en la forma descri-
ta en la técnica anterior. En particular, hemos descubierto
5 que el ácido formado por dilución del ácido polifosfórico
de esta invención a las concentraciones apropiadas puede
ser cristalizado para dar ácidos fosfóricos orto o condensa-
dos extraordinariamente puros. Esto no había sido posible
antes de ahora con el ácido fosfórico evaporado de vía hú-
meda si no se empleaban etapas de purificación adicionales.
10 Alternativamente, el ácido puede ser neutralizado, por ejem-
plo con bases alcalinas o amónicas, simultáneamente o des-
pués de diluir y antes o después de filtrar, para formar
orto-, piro- o poli-fosfatos. A diferencia del ácido de vía
15 húmeda concentrado ordinario, los productos de esta inven-
ción presentan poca o ninguna tendencia a la post-precipi-
tación.

Por lo tanto, esta invención proporciona un método
para la preparación de derivados fosfáticos del ácido fosfó-
rico de vía húmeda que consiste en calentar el ácido fosfó-
rico de vía húmeda en grado suficiente para evaporar el agua
del mismo hasta que el ácido alcanza una concentración del
20 76 % en peso de P_2O_5 como mínimo y deposita un lodo filtra-
ble de impurezas sólidas y separar la solución diluída de
las impurezas sólidas. Preferiblemente el ácido se calienta
haciendo pasar una corriente eléctrica alterna a través del
mismo. Preferiblemente el ácido concentrado se diluye a
25 menos del 75 % en peso de P_2O_5 y las impurezas sólidas se
separan del ácido por filtración. Opcionalmente, pueden
30 obtenerse productos fosfáticos a partir del ácido, purificado

1 y concentrado de acuerdo con nuestra invención, cristaliza-
do un ácido ortofosfórico o fosfórico condensado a partir de
la solución diluída y filtrada o neutralizando el ácido con
5 una base metálica alcalina o amónica, simultáneamente con la
dilución o después de la misma y también antes, durante o
después de la separación de las impurezas.

Preferiblemente el ácido se calienta a temperaturas
superiores a 320°C, por ejemplo superiores a 400°C y todavía
mejor superiores a 500°C. Por ejemplo, son especialmente ade-
10 cuadas unas temperaturas comprendidas entre 550 y 650°C.
Habitualmente es conveniente evaporar el ácido prácticamente
a la presión atmosférica.

Esta invención permite la preparación de ácido fos-
fórico y fosfato con una pureza intermedia entre la del áci-
do de vía húmeda y el ácido térmico, preparado por un proce-
15 dimiento considerablemente más económico y más cómodo que
el proceso térmico o que cualquier otro método conocido de
obtención de un ácido de pureza intermedia comparable, como
la extracción con disolventes.

20 La calefacción se realiza preferiblemente empleando
una vasija y electrodos capaces de resistir al ácido polifos-
fórico concentrado caliente como, preferiblemente, carbono.
Convenientemente la propia vasija puede constituir uno de
los electrodos. En el equipo a pequeña escala, una varilla
25 de carbono central puede funcionar como el otro electrodo.
También es posible, y puede ser preferible en los aparatos
a gran escala, disponer de dos o más varillas de carbono
como electrodos de acuerdo con la fase de la corriente. El
uso de carbono, aparte de su coste, presenta otras ventajas.
30 La ablación de partículas de carbono del electrodo contribu-

1 ye a reducir la formación de depósito sobre el electrodo y
las partículas de carbono pueden contribuir, junto con el
carbono formado a partir de la materia orgánica presente,
a la purificación del ácido y a la reducción del arsénico.

5 El uso de calefacción eléctrica en una vasija de
carbono resuelve en gran parte los problemas del ataque
químico de la vasija y de las superficies cambiadoras de
calor. Por razones de seguridad, para evitar dificultades
10 en el aislamiento de la vasija, preferimos emplear voltajes
relativamente bajos, por ejemplo de 30 a 100 voltios, aunque
pueden emplearse voltajes muchísimo más altos. El carbono
es preferiblemente grafito.

15 El producto ácido se retira preferiblemente a través
de un rebosadero, especialmente cuando se utiliza una entra-
da de la alimentación por el fondo. Pero para evitar que
el ácido alimentado más ligero pase de largo por la célula
y evitar también la acumulación de lodos de carbono, se
prefiere una salida por el fondo cuando se utiliza una en-
trada de la alimentación por la parte superior. Conveniente-
20 mente, la entrada (o salida) por el fondo puede estar cons-
tituída por un canal vertical en la pared de la célula, cu-
yo extremo inferior se abre en la célula y cuyo extremo
superior se abre al exterior.

25 El ácido de alimentación de vía húmeda puede ser
parcialmente purificado antes de calentarlo, por ejemplo por
cualquier procedimiento conocido como extracción con disol-
vente, desarsenificación con sulfuro o desulfatación, pero
la invención puede operar, con beneficios económicos espe-
ciales, utilizando un ácido de vía húmeda sin purificar.

30 Además hemos descubierto que cuando se evapora el

1 ácido fosfórico en una cascada de dos evaporadores como mí-
nimo, operando cada evaporador a una temperatura más alta
que el que le precede en la cascada, se reduce sustancial-
mente la pérdida de P_2O_5 del producto ácido, al evaporar
5 hasta cualquier concentración dada.

Por lo tanto, nuestra invención proporciona además
un método de concentración del ácido fosfórico que consiste
en pasar continuamente un ácido fosfórico diluído a través
de una multiplicidad de evaporadores sucesivamente, calen-
10 tar el ácido en cada evaporar sucesivo a temperaturas pro-
gresivamente más altas y suficientes para evaporar el agua
del ácido en cada evaporador y aumentar progresivamente la
concentración del ácido.

Preferiblemente, cada evaporador de esta realización
15 está constituido por una vasija cerrada provista de una sa-
lida para el vapor, medios de adición de la alimentación
ácida, medios para sacar el ácido más concentrado y medios
para calentar el ácido, que en nuestra realización preferida
pueden estar constituidos por electrodos entre los cuales
20 puede pasar una corriente alterna suficientemente intensa
para calentar el ácido y evaporar el agua del mismo. Pre-
feriblemente, en especial cuando el evaporador ha de operar
a temperaturas relativamente altas, la vasija es de carbono
como se ha descrito antes. El ácido alimentado puede ser,
25 por ejemplo, ácido fosfórico de vía húmeda, v.g. ácido de
vía húmeda al 30 %, ácido térmico o un ácido de vía húmeda
parcialmente purificado, como el ácido extraído con disol-
vente.

El ácido de alimentación puede ser concentrado por
30 etapas hasta el 60 % en peso de P_2O_5 o más, v.g. concentra-

1 ciones correspondientes a los ácidos polifosfóricos, hasta
alrededor del 86 % de P_2O_5 a la cual destila ácido fosfórico.
Una ventaja de la invención es que la mayor parte de las
impurezas volátiles son eliminadas en las primeras etapas
5 mientras que las pérdidas de P_2O_5 ocurren principalmente
en las últimas etapas permitiendo recuperar el P_2O_5 indepen-
dientemente de las impurezas volátiles. El líquido del eva-
porador final de la cascada puede ser recuperado para pro-
porcionar un producto ácido concentrado.

10 De acuerdo con una realización particular de esta
invención, hemos encontrado que es posible calentar el áci-
do al punto de ebullición del ácido metafosfórico, a unos
650°C, cuando la concentración alcanza alrededor del 86 %
en peso de P_2O_5 , después de lo cual destila el ácido fosfó-
15 rico. De acuerdo con esta realización, el evaporador, o el
último evaporador, si, como se prefiere, se utiliza un sis-
tema en cascada, opera a una temperatura suficientemente
alta para destilar el ácido fosfórico que puede ser pasado
a un condensador o lavador para recogerlo como producto
20 ácido altamente purificado. El ácido residual constituye un
segundo producto de pureza intermedia que puede ser recupe-
rado independientemente.

25 Los ácidos polifosfóricos obtenidos de acuerdo con
esta invención pueden ser cristalizados tal como se encuen-
tran, después de separar las impurezas sólidas o, preferi-
blemente, pueden ser diluidos a concentraciones correspon-
dientes a las de los ácidos ortofosfórico o pirofosfórico,
que pueden ser cristalizados separándolos del sistema, des-
pués de eliminar las impurezas, por ejemplo por decantación
30 o preferiblemente por filtración. La cristalización del áci-

1 do ortosfosfórico puede realizarse entre concentraciones de
2 P_2O_5 del 68,64 al 75,4 % en peso, preferiblemente de 70 a
3 74 %, v.g. 72,5 %, o como monohidrato a concentraciones de
4 hasta solamente 47 %. Para concentrar por debajo del 58 %
5 es necesario enfriar por debajo de 0°C. El ácido pirofos-
6 fórico es cristalizable entre 75,4 % de P_2O_5 y alrededor
7 de 83 % de P_2O_5 , preferiblemente 74 a 81 %, v.g. 80 %. A
8 concentraciones más altas, pueden cristalizar los ácidos po-
9 lifosfóricos superiores. Alternativamente, el ácido polifos-
10 fórico o el ácido diluido pueden ser neutralizados total o
11 parcialmente con una base adecuada para formar poli-, piro-
12 u orto-fosfatos. La neutralización puede realizarse antes
13 o después de separar las impurezas. La base es preferiblemen-
14 te un hidróxido o carbonato de metal alcalino, por ejemplo
15 de litio o, todavía mejor, sodio o potasio o de amonio y pue-
16 de agregarse en forma de solución acuosa. La base acuosa
17 reacciona con los ácidos polifosfóricos para formar polifos-
18 fatos o con el ácido diluido, que ha tenido tiempo para equi-
19 librarse con el agua añadida, para formar orto- y/o piro-fos-
20 fatos de acuerdo con la concentración del ácido. También
21 pueden prepararse otros fosfatos de acuerdo con esta inven-
22 ción por adición del óxido, hidróxido o carbonato de un me-
23 tal apropiado, v.g. metales alcalino-térreos como calcio,
24 bario o estroncio o cobre, cromo, níquel, cinc, aluminio o
25 hierro ferroso o férrico o una base orgánica como una amina,
26 v.g. etanol-amina. Cuando está implicado un fosfato insoluble
27 o escasamente soluble, naturalmente se prefiere separar las
28 impurezas antes de neutralizar y recuperar el producto por
29 cristalización y/o filtración.

30 Es posible concentrar el ácido a una concentración

1 correspondiente a la de un ácido fosfórico condensado, v.g.
pirofosfórico y o bien, después de separar las impurezas,
cristalizar el ácido apropiado o bien efectuar la neutra-
lización como se ha descrito antes para obtener el fosfato
5 condensado apropiado. Sin embargo, en el caso del ácido pi-
rofosfórico, es preferible concentrar el ácido de vía hú-
meda inicialmente a concentraciones superiores a 82 % de
 P_2O_5 y después diluir de nuevo a alrededor del 80 % de P_2O_5 .
La neutralización del ácido equilibrado con agua a concen-
10 traciones intermedias (v.g. entre 73 y 79 % de P_2O_5) puede
utilizarse para preparar fosfatos mixtos.

La neutralización y dilución también pueden efec-
tuarse simultáneamente agregando directamente una base acu-
osa a los ácidos polifosfóricos para formar un polifosfato.

15 Alternativamente, el ácido diluido y filtrado puede
ser vendido como ácido fosfórico de pureza intermedia y
calidad superior y por lo tanto mayor utilidad que la ali-
mentación. También es posible utilizar el ácido concentrado,
después de separar las impurezas sólidas, como catalizador,
20 sin diluirlo más.

Una cascada típica para uso de acuerdo con la inven-
ción será descrita mediante referencia a los dibujos que
acompañan a esta memoria, en los cuales la Figura 1 es una
sección alzada de una célula para uso en la invención y
25 la Figura 2 es un diagrama de flujo de una cascada de dos
células. El aparato comprende dos vasijas de grafito (1),
(1'), provista cada una de ellas de un tubo de alimentación
de entrada (5), (5') respectivamente, y una tapa de grafi-
to, (2), (2'). Las tapas (2) y (2') disponen cada una de
30 ellas de un electrodo de grafito en forma de varilla, (3),

1 (3') respectivamente, que se proyecta verticalmente a través
del centro y hacia abajo en la vasija, (1), (1') respectiva-
mente, y está aislado de la tapa mediante una funda refrac-
taria (4). Cada tapa (2), (2') también está provista de un
5 sensor de temperatura (6) y un conducto de salida de vapor
(7), (7') respectivamente. Cada vasija (1), (1') está provis-
ta de un conducto de salida de producto, (8), (8') respecti-
vamente, que se abre en un punto intermedio entre la parte
superior y el fondo de la vasija. Las vasijas (1), (1') y los
10 electrodos (3), (3') están provistos de unas pinzas de cobre
(9) enfriadas por agua, para conectarlas a una fuente de ener-
gía (no mostrada). El conducto de salida de producto (8) de
la vasija (1) comunica por una tubería (11) con el tubo de
alimentación de entrada (5') de la vasija (1'). Las salidas
15 de vapor (7), (7') disponen de refrigerantes independientes
(12), (12') respectivamente.

Para evitar fugas, las vasijas (1), (1') pueden estar
selladas externamente con un cemento ligado con resina de
20 antracita machacada y cuarzo pulverizado y blindadas con una
camisa de acero inoxidable (no mostrada).

En uso, el ácido de alimentación se hace pasar con-
tinuamente a la vasija (1) a través del tubo de alimentación
de entrada (5) para formar una masa de ácido (10) cuya pro-
fundidad está determinada por la altura del conducto de sa-
25 lida de producto (8). El ácido producido intermedio pasa a
través del conducto de salida (8) y la tubería (12) al tubo
de alimentación de entrada (5') y entra en la vasija (1').
El producto ácido es descargado continuamente por el conduc-
to de salida de producto (8'). Entre los electrodos (3), (3')
30 y las vasijas (1), (1') respectivamente se hace pasar una co-

1 corriente eléctrica (v.g. una corriente monofásica de 40 vol-
tios y 600 amperios). El ácido en (10) se calienta y el va-
por se recupera a través de los conductos de salida de va-
por (7), (7') y se pasa por los refrigerantes (12), (12')
5 como condensados ricos en flúor y ricos en fósforo, respec-
tivamente. Típicamente el ácido de (10) puede ser calentado
a una temperatura comprendida entre 200 y 400°C, v.g. 300°C
en la vasija (1) y el de la vasija (1') a una temperatura
de 400 a 650°C, v.g. 550°C.

10 EJEMPLO 1

Se preparan ácidos de alimentación mediante extrac-
ción en contracorriente en dos etapas de ácido de vía húmeda
con metilisobutilcetona, lavado en contracorriente del ex-
tracto orgánico con agua, seguido de liberación en contra-
corriente en dos etapas de P_2O_5 en agua.

15 Para determinar la eliminación de impurezas a nive-
les crecientes de concentración de ácido, un ácido de ali-
mentación se concentra a temperaturas cada vez mayores en
una célula individual como la descrita anteriormente, al
20 hacer referencia a la Figura 1 de los dibujos. La composi-
ción de los ácidos de alimentación y producto se encuen-
tra en la siguiente Tabla I.

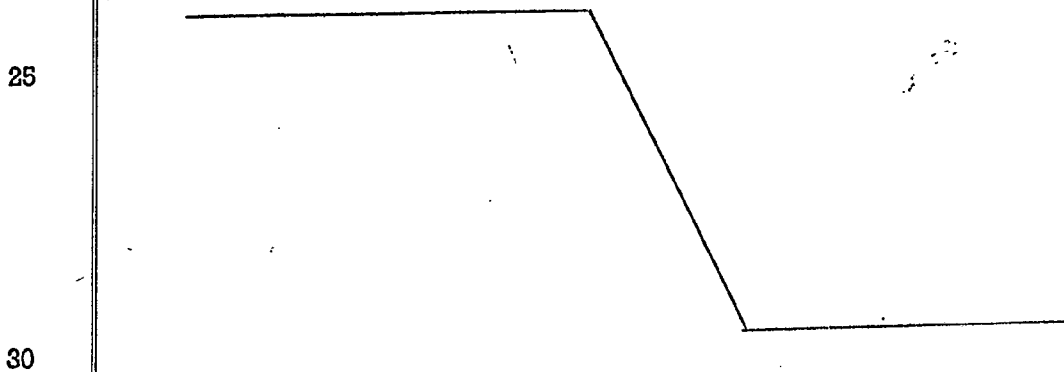


TABLA I

Temperatura, °C	Kwh/kg	Carbono suspendido, ppm	% P ₂ O ₅	ppm SO ₄	ppm F	ppm As	Impurezas orgánicas, ppm Filtrado	ppm No filtrado
20	-	-	60,0	9930	166	6,06	82	
250	0,325	145	73,4	8127	93	7,30	25	139
300	0,400	319	75,3	6160	80	6,49	21	260
340	0,417	320	76,5	4575	71	7,08	15	239
380	0,508	290	78,2	2786	54	6,87	<15	244
240	0,627	422	79,9	904	35	8,02	<15	347
460	0,701	710	81,1	185	23	6,75	<15	651
500	0,953	903	82,3	100	13	6,07	<15	507

1

5

10

15

20

25

30

1

TABLA I

Temperatura, °C	Kwh/kg	Carbono suspendido, ppm	% P ₂ O ₅	ppm SO ₄	ppm
20	-	-	60,0	9930	1
250	0,325	145	73,4	8127	
300	0,400	319	75,3	6160	
340	0,417	320	76,5	4575	
380	0,508	290	78,2	2786	
240	0,627	422	79,9	904	
460	0,701	710	81,1	185	
500	0,953	903	82,3	100	

10

15

20

25

30

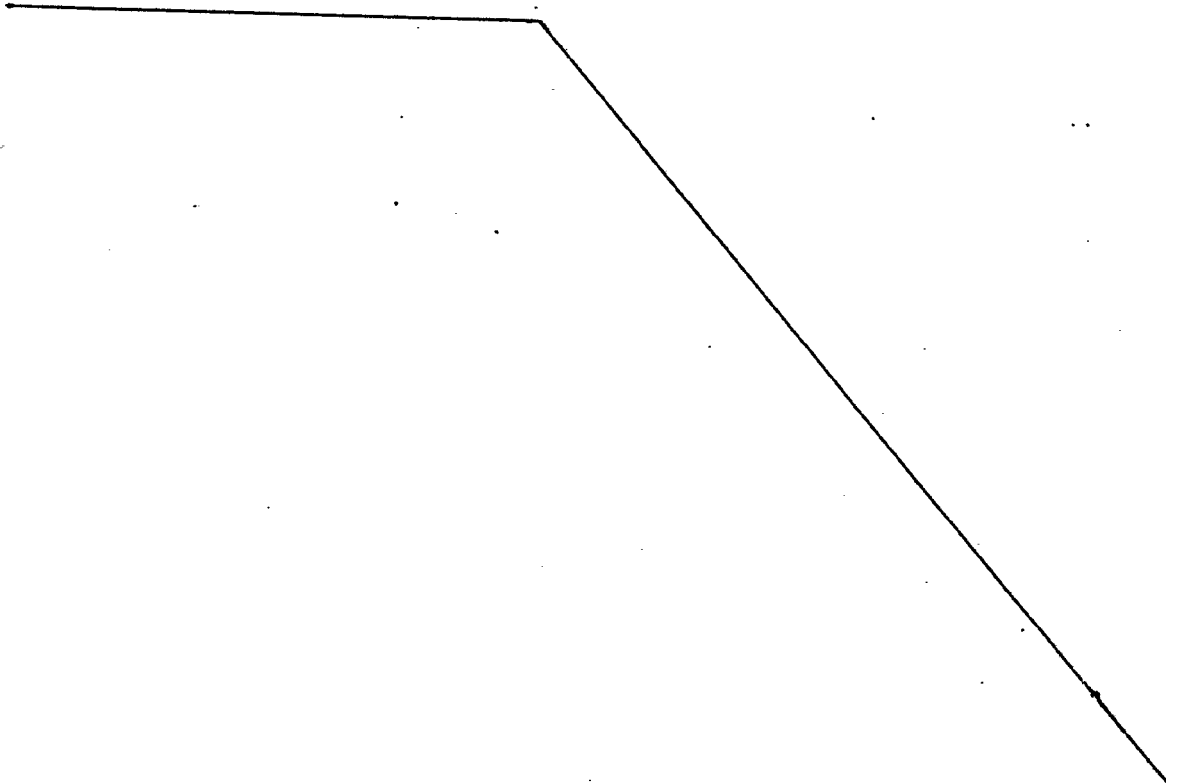


TABLA I

Aspen	% P ₂ O ₅	ppm SO ₄	ppm F	ppm As	Impurezas orgánicas, ppm	
					Filtrado	No filtrado
	60,0	9930	166	6,06	82	
	73,4	8127	93	7,30	25	139
	75,3	6160	80	6,49	21	260
	76,5	4575	71	7,08	15	239
	78,2	2786	54	6,87	<15	244
	79,9	904	35	8,02	<15	347
	81,1	185	23	6,75	<15	651
	82,3	100	13	6,07	<15	507

1

EJEMPLO 2

Un ácido concentrado según el Ejemplo 1, que contiene 80 % de P_2O_5 , se neutraliza con una solución de hidróxido potásico al 49 % para formar un polifosfato potásico alcalino con una longitud media de la cadena de polifosfato de 2,1. La principal aplicación es como reforzante para detergentes líquidos.

5

10

La temperatura de reacción se controla a 540°C y el pH se controla a 8-9. Después de neutralizar, el producto se ajusta a pH 11. Después el polifosfato puede ser sencillamente filtrado, a través de un filtro de bujía a 20-50 psi (1,4-3,5 kg/cm²).

15

La distribución de P_2O_5 viene dada en la Tabla II, junto con el análisis químico.

TABLA II

<u>Distribución de P_2O_5</u>		<u>ppm SO_4</u>	<u>ppm F</u>	<u>ppm Cl</u>	<u>ppm As</u>
orto	17 %	62	5,4	4,2	15
piro	40 %				
tripoli	25 %	<u>ppm C orgánico</u>		<u>ppm Zn</u>	<u>ppm Cu</u>
superiores	18 %	15		1	1
		<u>ppm Pb</u>	<u>ppm Fe</u>		
		1	6		

20

EJEMPLO 3

25

Un ácido concentrado según el Ejemplo 1, que contiene 80 % de P_2O_5 , se diluye hasta una concentración típica del ácido ortofosfórico, del 60 % de P_2O_5 . Este ácido se neutraliza con una solución de hidróxido potásico al 49 % para dar una solución de ortofosfato dipotásico que se filtra fácilmente a través de un filtro de bujía.

30

1

La temperatura de reacción se controla a 70°C y el pH se controla a 7-9. El análisis químico se encuentra en la Tabla III.

5

TABLA III

% P ₂ O ₅	orto	>90 %
SO ₄	ppm	155
F	"	6,1
Cl	"	16
As	"	1,9
C orgánico	"	15
Zn	"	2
Fe	"	16
Pb	"	2
Cu	"	1

10

15

EJEMPLO 4

20

Un ácido concentrado preparado por el método del Ejemplo 1 se desarsenifica calentándolo a diversas temperaturas superiores a 100°C con cloruro sódico. La concentración inicial de arsénico es superior a 10 ppm. Los resultados están expresados en la Tabla IV.

TABLA IV

ppm Cl (como NaCl)	Temperatura, °C	Tiempo de residencia, minutos	ppm As	ppm Cl
1000	120	30	2,1	
	150	30	3,2	
	180	30	6,4	
2000	120	5	<1	86
	150	5	<1	5
	180	5	1,7	15

25

30

No puede obtenerse una reducción comparable de los nive-

1 les de arsénico calentando los ácidos de alimentación iniciales con cloruro.

EJEMPLO 5

5 Una preparación de ácido desarsenificado concentrado de acuerdo con el Ejemplo 4 contiene 0,05 % en peso de carbono suspendido, que comunica al ácido un aspecto negro. El ácido se diluye al 63,5 % de P₂O₅ y se filtra por un lecho de tierra de diatomeas sobre un filtro de terileno para proporcionar un ácido fosfórico transparente de gran calidad.
10 Los resultados se encuentran en la Tabla V.

TABLA V

		<u>Acido libre</u>	<u>Acido rediluido</u>
	P ₂ O ₅	% 63,5	63,5
	SO ₄	ppm 8750	114
15	F	ppm 140	18
	Cl	ppm 10	10
	As	ppm 18,7	<1
	C orgánico	ppm 50	6
	C total	ppm	7
20	Si	ppm	<10

EJEMPLO 6

Condensación fraccionada

25 Una cascada de dos vasijas como se ha descrito antes al hacer referencia a los dibujos se calienta a las siguientes temperaturas:

		<u>Muestra n°</u>
Calderín (1) = 300°C	Calderín (2) = 400°C	A
= 400°C	= 500°C	B
= 500°C	= 600-700°C	C

30 Los vapores se condensan (utilizando un refrigerante

1 de vidrio dentro de una columna de grafito) del calderina (2 solamente, a cada una de las temperaturas dadas. No se utiliza ningún dispositivo de arrastre.

5 Los resultados obtenidos, expresados en partes por millón en peso, salvo indicación en contrario, son los siguientes:

		A	B	C	Acido alimentado
	P ₂ O ₅ %	3,11	8,91	44,8	53,6
	SO ₄ %	1,69	2,35	0,46	0,84
10	F	5930	6270	1370	1225
	As	1,9	4,0	7,6	9,9
	C total	105	65	50	223
	Fe	45	29		0,174 %
	Al	58	57	69	810
15	Mg	25	6	31	0,380 %
	B	30	29	42	36
	Ca	590	260	140	130
	Si	0,164%	0,163%	400	300
	Na	410	410	150	
20	V	2	1	2	231
	Ni	1	1	1	43
	Sn	1	1	1	
	Cd	1	1	1	21
	Cr	3	1	5	374
25	Zn	5	3	33	140
	Pb	8	1	1	3
	Cu	1	1	2	43

EJEMPLO 7

Neutralización

30

Un ácido crudo de vía húmeda se concentra en una sola

1 célula como se ha descrito antes al hacer referencia a la
Figura 1 de los dibujos, a unos 450°C, para producir un áci-
do con una concentración de P₂O₅ del 80,5 %. Parte de este
5 ácido se neutraliza con hidróxido potásico al 49 % y des-
pués se filtra sin dificultad. La otra parte se diluye has-
ta la concentración del ortoácido (v.g. 60 % de P₂O₅) y se
neutraliza con una solución de hidróxido sódico al 46 % y
de nuevo se filtra sin dificultad.

Se obtienen los siguientes resultados:

	Acido de vía húmeda alimen- tado	Acido redi- luído	Fosfatos mo- nosódicos	Pirofosfato potásico
P ₂ O ₅ %	53,6	54,5	24,6	22,6
SO ₄	8390	410	310	255
F	1225	225	49	57
15 Cl	61	10	19	15

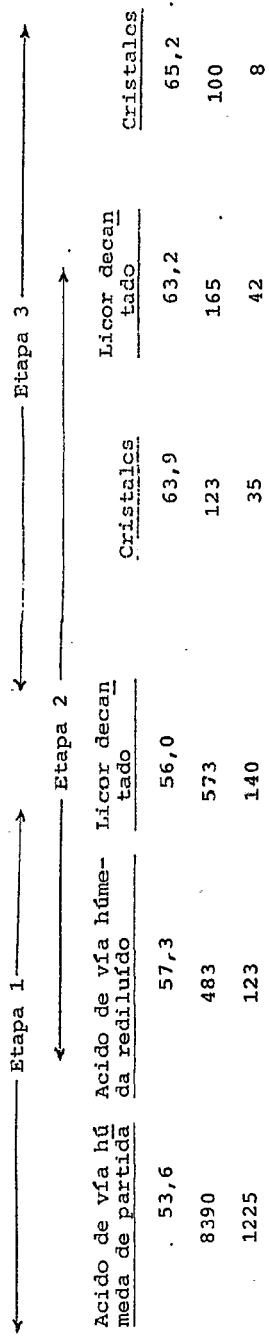
EJEMPLO 8

Cristalización

Un ácido de vía húmeda se calienta a unos 450°C, 80,5 %
de P₂O₅, y después se diluye y filtra para dar un ácido ver-
de transparente del 56 % de P₂O₅ (Etapa 1).
20

Se añaden cristales del hidrato del ácido térmico (0,3%
en peso) a una muestra de este ácido rediluido y se agita
durante una hora a -30°C. Los cristales se separan de las
aguas madres por centrifugación y filtración (Etapa 2). Los
25 cristales se vuelven a fundir y este ácido se recristaliza
a 15°C empleando 0,3 % en peso de cristales de hidrato de
ácido extraído con disolvente, durante 5 minutos.

Se obtienen los siguientes resultados:



P₂O₅

SO₄

F

1

5

10

15

20

25

30

1

← Etapa 1 →

←

← Etapa 2 →

Acido de vía hú Acido de vía húme- Licor decan
meda de partida da rediluído tado

5

P ₂ O ₅	53,6	57,3	56,0
SO ₄	8390	483	573
F	1225	123	140

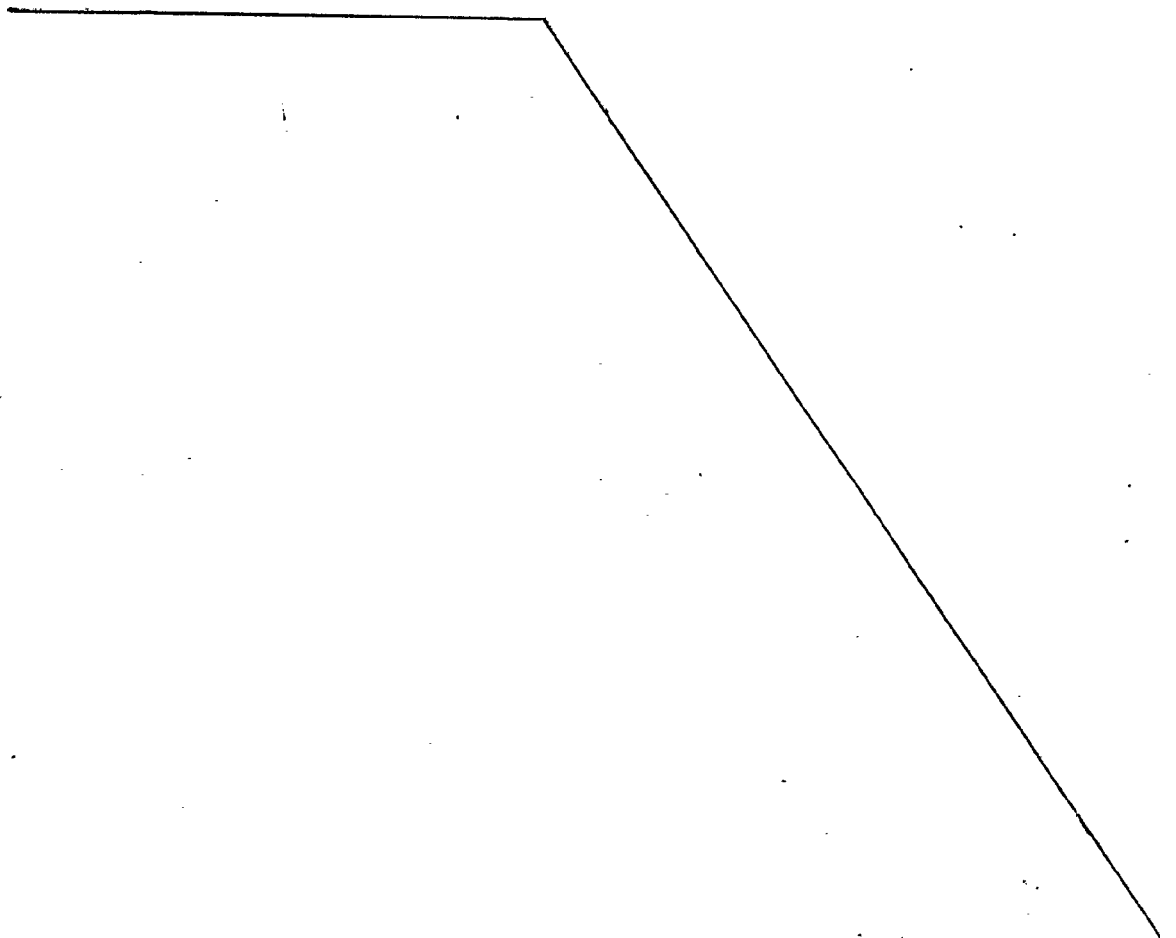
10

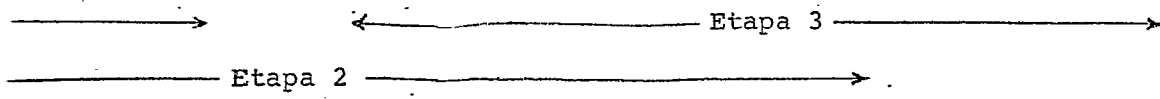
15

20

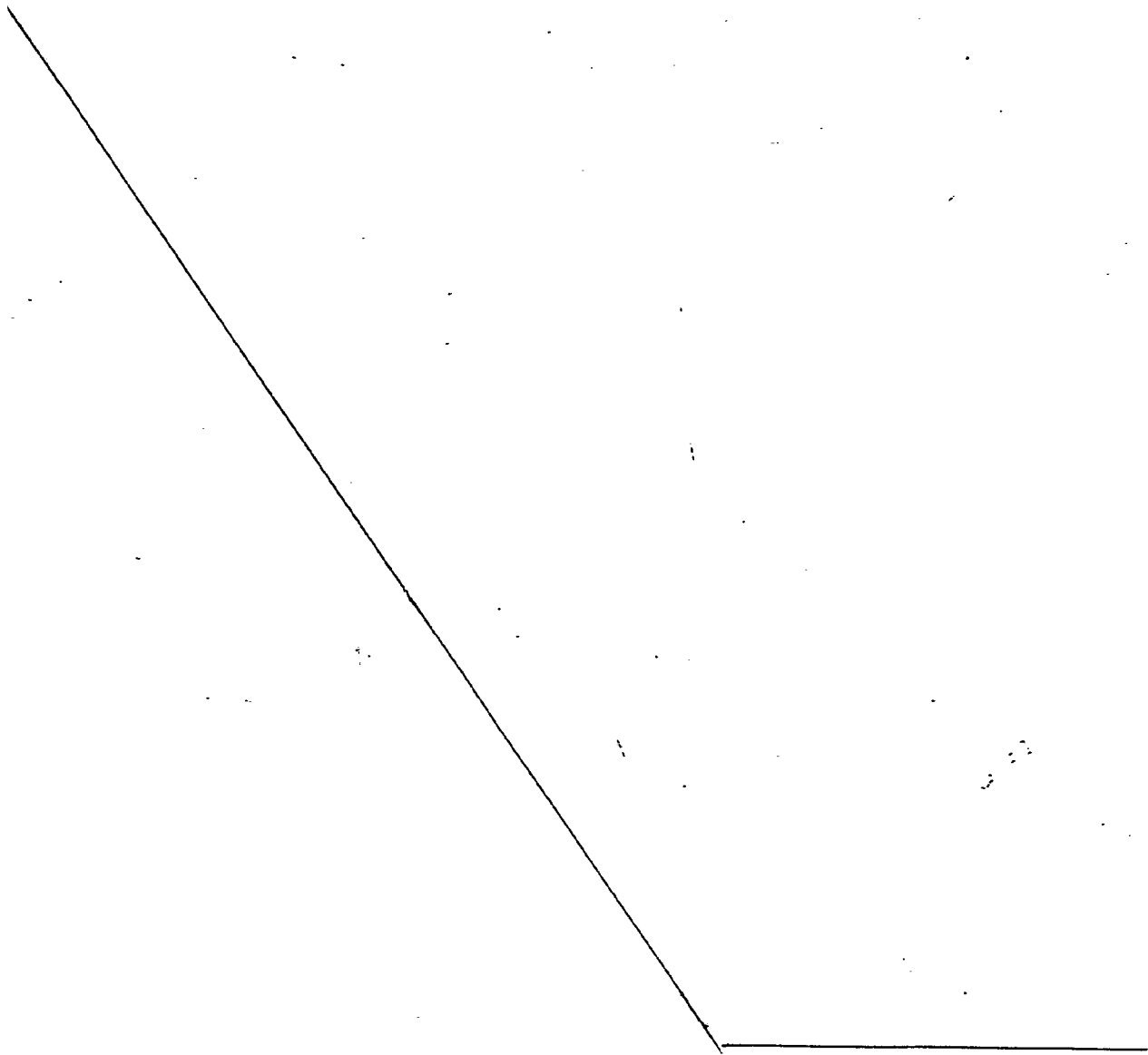
25

30





<u>Ma húme-</u> <u>do</u>	<u>Licor decan-</u> <u>tado</u>	<u>Cristales</u>	<u>Licor decan-</u> <u>tado</u>	<u>Cristales</u>
7,3	56,0	63,9	63,2	65,2
3	573	123	165	100
3	140	35	42	8



1

EJEMPLO 9

5

10

Un ácido de vía húmeda se calienta a 510°C, 82,5 % de P₂O₅, y después se diluye y filtra para dar un ácido verde transparente al 69,5 % de P₂O₅. Se añaden cristales de hidrato del ácido térmico (0,1 % en peso) a una muestra de este ácido rediluido y se mantiene durante 5 horas a 25°C. Los cristales se separan de las aguas madres por centrifugación. Los cristales separados constituyen el 46 % en peso y las aguas madres el 54 % en peso del ácido rediluido. El análisis da los siguientes resultados (todas las cifras en ppm salvo indicación en contrario):

15

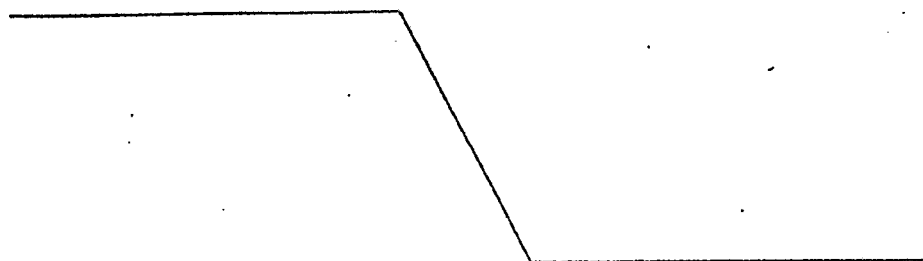
	<u>Acido de vía húmeda de partida</u>	<u>Acido de vía húmeda rediluido</u>	<u>Cristales</u>	<u>Aguas madres</u>
P ₂ O ₅	53,6 %	70,1 %	72,3 %	68,25 %
SO ₄	0,84 %	570	320	800
F	0,12 %	92	49	127

25

30

EJEMPLO 10

Un ácido de vía húmeda obtenido por acidulación de fosforita de Florida se concentra calentando a una temperatura de 605°C en una célula individual como la descrita anteriormente al hacer referencia a los dibujos que acompañan a esta memoria. El ácido se rediluye y filtra para dar un producto ácido. El análisis del ácido de vía húmeda inicial y del ácido producido da los siguientes resultados:



		<u>Acido de vía húmeda ini- cial</u>	<u>Acido producido</u>
1			
	P ₂ O ₅	% 54,1	52,6
	SO ₄	ppm 29.000	<100 ppm
5	F	ppm 2.200	40
	Ej. C	ppm 4.300	10
	Al	ppm 5.800	570
	Fe	ppm 7.600	3860
	Mg	ppm 4.000	4640
10	Ti	ppm 350	85
	Cr	ppm 85	35

En resumen, la patente de invención que se soli-
cita deberá recaer sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

15 1. Un método para la producción de derivados
fosfáticos del ácido fosfórico de vía húmeda que consiste
en calentar el ácido fosfórico de vía húmeda para evaporar
el agua del mismo, por calefacción directa con una resis-
tencia eléctrica pasando una corriente alterna a través
20 de dicho ácido de vía húmeda, hasta que la concentración
del ácido sea superior al 76% en peso de P₂O₅, precipitar
las impurezas del mismo y separar el ácido líquido de las
impurezas precipitadas.

25 2. Un método según la Reivindicación 1, donde
el ácido se concentra por lo menos al 80% en peso de P₂O₅.

3. Un método según la Reivindicación 2, donde
el ácido se concentra por encima del 82% en peso de P₂O₅.

30 4. Un método según cualquiera de las preceden-
tes reivindicaciones, donde la concentración máxima de

1 P_2O_5 alcanzada durante la calefacción es hasta del 86%
de P_2O_5 .

5 5. Un método según cualquiera de las precedentes reivindicaciones, donde el ácido se calienta por encima de $320^{\circ}C$.

6. Un método según cualquiera de las precedentes reivindicaciones, donde el ácido se calienta por encima de $400^{\circ}C$.

10 7. Un método según cualquiera de las precedentes reivindicaciones, donde el ácido se calienta por encima de $500^{\circ}C$.

15 8. Un método según cualquiera de las precedentes reivindicaciones, donde el ácido se calienta entre 550 y $650^{\circ}C$.

9. Un método según cualquiera de las precedentes reivindicaciones, donde el ácido se evapora prácticamente a la presión atmosférica.

20 10. Un método según cualquiera de las precedentes reivindicaciones, donde el ácido concentrado se diluye a una concentración de P_2O_5 más baja que la máxima alcanzada durante la calefacción y el sólido precipitado se separa del ácido diluido por filtración.

25 11. Un método según la reivindicación 10, donde dicha concentración más baja es inferior al 75 % en peso de P_2O_5 .

30 12.- Un método según cualquiera de las precedentes reivindicaciones, donde se recupera del producto ácido un ácido fosfórico o fosfórico condensado sólido por cristalización.

1 13.- Un método según la reivindicación 12, donde
el ácido de vía húmeda se concentra hasta una concentra-
ción de P_2O_5 correspondiente sustancialmente a la de un
ácido fosfórico condensado y, después de separar las impu-
5 rezas sólidas se cristaliza el ácido concentrado.

14.- Un método según la reivindicación 12,
donde el ácido se concentra por encima del 82 % de P_2O_5
y después se diluye a una concentración que corresponde
esencialmente a la del ácido pirofosfórico y, después de
10 separar las impurezas sólidas, se cristaliza el ácido piro-
fosfórico.

15.- Un método según la reivindicación 14,
donde el ácido concentrado se diluye a una concentración co-
rrespondiente esencialmente a la del ácido ortofosfórico y,
15 después de separar las impurezas sólidas, se cristaliza el
ácido ortofosfórico.

16.- Un método según una cualquiera de las
reivindicaciones 1 a 11, donde el ácido es por lo menos
parcialmente neutralizado, antes o después de la separa-
20 ción de las impurezas sólidas, con una base capaz de formar
una sal soluble en agua del ácido.

17.- Un método según la Reivindicación 16, don-
de la base es una solución acuosa de un carbonato o hidró-
xido de amonio, sodio, potasio o litio o de una alquilola-
25 mina.

18.- Un método según cualquiera de las reivin-
dicaciones 16 y 17, donde el ácido concentrado es por lo
menos parcialmente neutralizado para formar una solución
acuosa de polifosfatos antes de separar las impurezas só-
30 lidas.

1

19.- Un método según una cualquiera de las reivindicaciones 16 y 17, donde el ácido acuoso se diluye hasta una concentración de P_2O_5 correspondiente a la del ácido orto- o piro-fosfórico o de una mezcla de ambos, antes de neutralizar y separar las impurezas sólidas.

5

20.- Un método según cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 11, donde, después de separar las impurezas sólidas y antes o después de diluir o sin diluir, el ácido se neutraliza por lo menos parcialmente con una base capaz de formar fosfatos insolubles y los fosfatos insolubles se recuperan del ácido neutralizado.

10

21.- Un método según cualquiera de las precedentes reivindicaciones, donde el ácido se calienta en un aparato de carbono.

15

22.- Un método según la Reivindicación 21, donde el ácido se calienta haciendo pasar a través del mismo una corriente eléctrica alterna entre un electrodo de carbono y la vasija de carbono.

20

23.- Un método según cualquiera de las precedentes reivindicaciones, donde el ácido concentrado se desarsenifica calentándolo con cloruro.

25

24.- Un método según cualquiera de las precedentes reivindicaciones, donde el ácido fosfórico de vía húmeda se purifica parcialmente antes de calentarlo.

30

25.- Un método según la reivindicación 24, donde la purificación parcial del ácido de vía húmeda se efectúa mediante extracción con disolvente.

26.- Un método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde se pasa continuamente un ácido fosfórico diluido sucesivamente a través de una mul-

1 tiplicidad de evaporadores, calentando el ácido en cada
evaporador sucesivo a temperaturas progresivamente más
altas, suficientes para evaporar el agua del ácido en cada
5 evaporador y aumentar progresivamente la concentración del
ácido.

27.- Un método según la reivindicación 26,
donde el ácido en el evaporador final se concentra a más
del 76 % en peso de P_2O_5 .

10 28.- Un método según cualquiera de las reivin-
dicaciones 26 y 27, donde los vapores de por lo menos el
primer evaporador se recuperan independientemente de los
vapores de por lo menos el último evaporador.

15 29.- Un método según cualquiera de las reivin-
dicaciones 26 a 28, donde por lo menos el último evapora-
dor está constituido por una vasija de carbono provista de
un electrodo de carbono y el ácido se calienta haciendo
pasar una corriente eléctrica alterna a través del ácido
entre el electrodo y la vasija.

20 30.- Un método según cualquiera de las reivin-
dicaciones 26 a 29, donde el ácido de alimentación es áci-
do fosfórico de vía húmeda o un ácido fosfórico de vía
húmeda parcialmente purificado.

25 31.- Un método según cualquiera de las prece-
dentes reivindicaciones, donde el ácido fosfórico se ca-
lienta a una temperatura de $650^{\circ}C$ como mínimo y se recu-
pera del vapor un producto ácido destilado.

30 32.- Se reivindica por último como objeto sobre
el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita:
"UN METODO PARA LA PRODUCCION DE DERIVADOS FOSFATICOS".

1 Todo conforme queda descrito y reivindicado en
la presente memoria descriptiva que consta de veintinueve
páginas mecanografiadas y dibujos que se acompañan.

5 Madrid, 12 de Abril de 1978

BERNARDO UNGRIA
P.P.



10

15

20

25

30

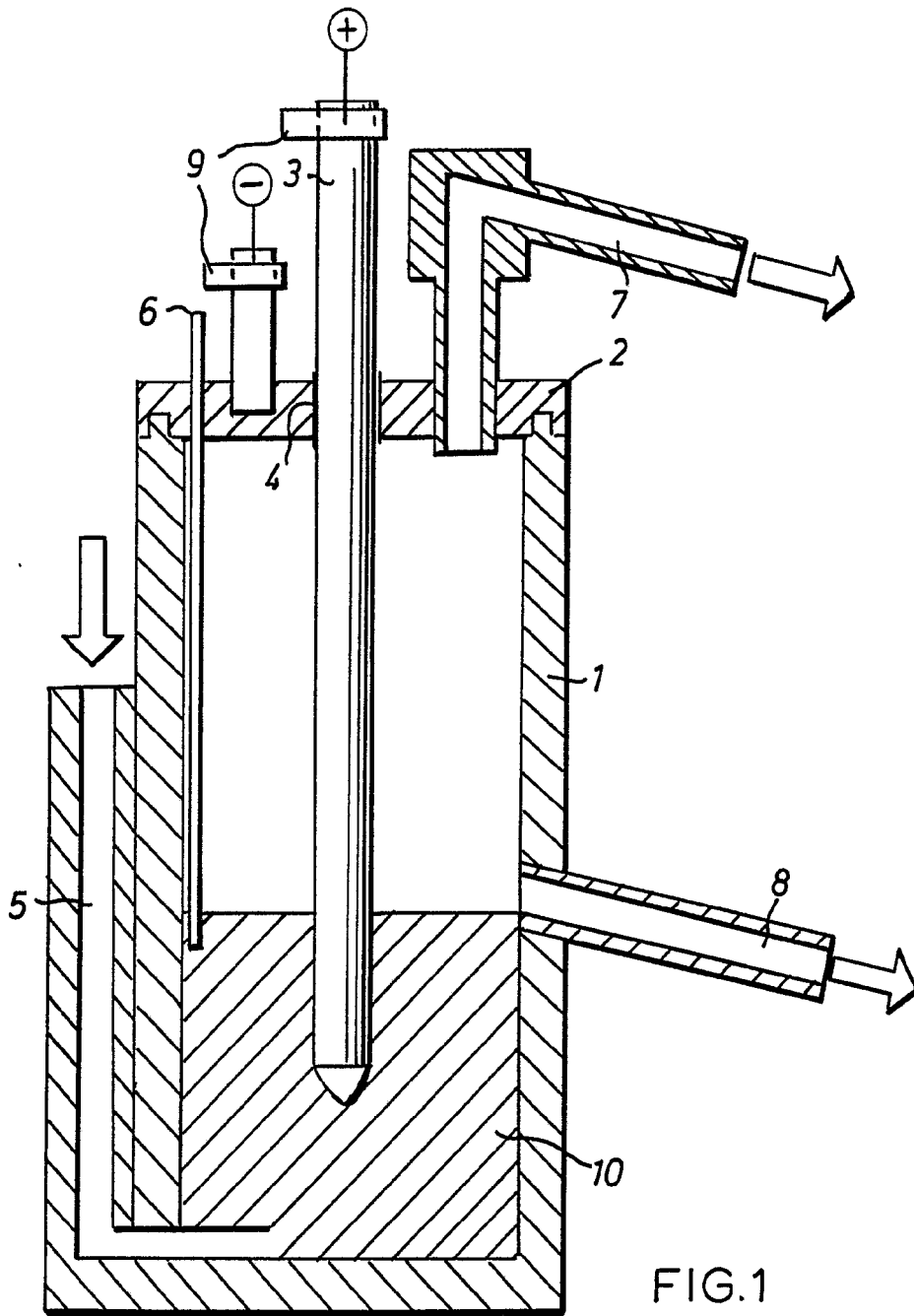


FIG.1

ESCALA VARIABLE
Madrid, 12 de Abril de 1978
BERARDO UNGRIA
p.p.

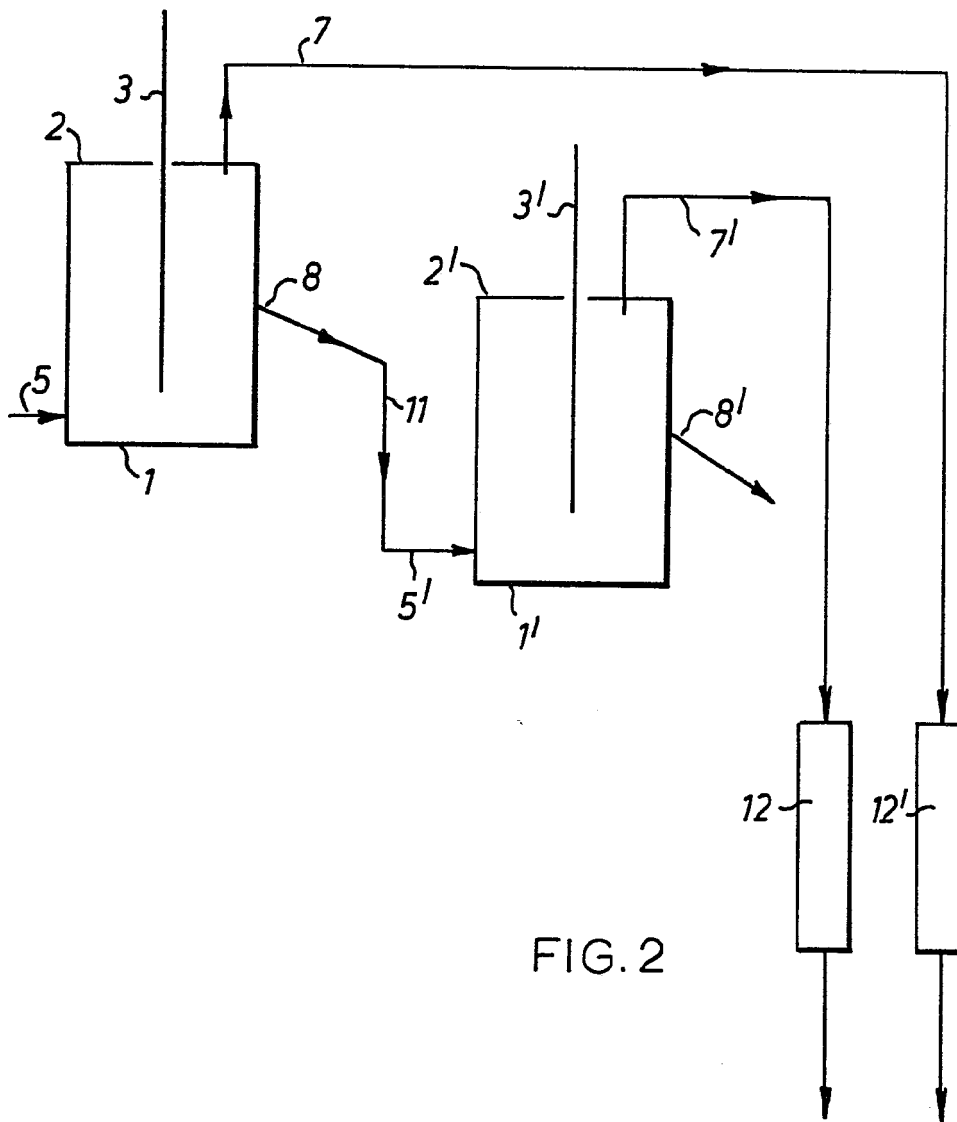


FIG. 2

ESCALA VARIABLE
Madrid, 12 de Abril de 1.978
BERNARDO UNGRIA
p.p.