

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 381 184**

51 Int. Cl.:  
**C01B 25/22** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **03735206 .9**  
96 Fecha de presentación: **26.06.2003**  
97 Número de publicación de la solicitud: **1517856**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **30.03.2005**

54 Título: **Procedimiento de producción de ácido fosfórico y/o de una sal de este y productos así obtenidos**

30 Prioridad:  
**28.06.2002 BE 200200416**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**23.05.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**23.05.2012**

73 Titular/es:  
**ECOPHOS  
MONNET CENTRE INTERNATIONAL  
LABORATORY AVENUE JEAN MONNET 1  
1348 LOUVAIN-LA-NEUVE, BE**

72 Inventor/es:  
**TAKHIM, Mohamed**

74 Agente/Representante:  
**Lehmann Novo, Isabel**

ES 2 381 184 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Procedimiento de producción de ácido fosfórico y/o de una sal de este y productos así obtenidos

La presente invención se refiere a un procedimiento de producción de ácido fosfórico, en particular de ácido fosfórico puro, que comprende

- 5 - al menos un ataque de mineral de fosfato por una primera disolución acuosa de ácido clorhídrico, con formación de un licor de ataque,
- una primera separación, en el licor de ataque, entre una fase sólida insoluble que contiene impurezas y una fase acuosa separada que comprende, en disolución, unos iones fosfato, unos iones cloruro y unos iones calcio,
- 10 - una extracción de una disolución acuosa que contiene unos iones fosfato, unos iones cloruro y unos iones calcio, por un agente de extracción orgánica, para formar una fase acuosa de extracción que comprende unos iones cloro y unos iones calcio, y una fase orgánica de extracción que contiene el ácido fosfórico, y
- una re-extracción de la fase orgánica de extracción por un agente de re-extracción acuoso, para aislar una fase acuosa de re-extracción que contiene unos iones fosfato, así como, eventualmente,
- una concentración de la fase acuosa de re-extracción para formar una disolución acuosa de ácido fosfórico puro.

15 Se conocen desde hace mucho tiempo unos procedimientos de este tipo, que hacen intervenir un ataque clorhídrico del mineral y una extracción líquido-líquido de la fase líquida resultante de una separación, a partir del licor de ataque, de las materias insolubles (véanse por ejemplo las patentes US-3304157, GB-1051521 y ES-2013211, así como el artículo I.M.I. Staff Report, Development and implementation of solvent extraction processes in the chemical process industries, en Proc. Int. Solv. Extr. Conference, ISEC'71, The Hague, 19-23 de abril de 1971, Paper n° 94).

20 Estos procedimientos presentan el inconveniente de hacer uso generalmente, para el ataque, de una disolución concentrada de HCl, que puede alcanzar 20% e incluso 30% en peso. El mineral a utilizar debe ser de buena calidad, es decir con un contenido en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> elevado, y se requiere generalmente una trituración fina del mineral, lo que aumenta los costes. Se obtiene, durante el ataque, un choque térmico, debido no sólo a la exotermia de la reacción, sino también a la energía de disolución liberada, y las materias insolubles son por lo tanto difíciles de separar, debido a que el licor obtenido es viscoso y cargado de materias orgánicas originarias del mineral. Dada la alta temperatura y la concentración de la disolución de HCl, surgen unos problemas de corrosión importantes.

25 Otro inconveniente mayor de estos procedimientos se sitúa en la extracción por un disolvente orgánico de una fase acuosa que es relativamente pobre en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Contiene como máximo 5 a 6% en peso. La extracción es por lo tanto difícil y con un rendimiento poco ventajoso, y la etapa de concentración de la disolución acuosa de ácido fosfórico obtenida después de la re-extracción consume mucha energía.

30 Finalmente, en la fase acuosa procedente de la extracción y que contiene en disolución CaCl<sub>2</sub> y ácido clorhídrico, se deben recuperar las trazas de disolvente orgánico arrastrado. Ahora bien, esta fase acuosa es muy voluminosa y esta etapa consume ella también mucha energía, en particular si se aplica para ello un arrastre al vapor.

35 Se conoce asimismo un procedimiento de ataque clorhídrico en el que el mineral se somete a un primer ataque limitado por ácido clorhídrico diluido. La fracción sólida, así enriquecida en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> se somete entonces a un segundo ataque con ácido clorhídrico más concentrado, y después a una extracción líquido-líquido para producir el ácido fosfórico (véase el documento US-A-3.988.420).

40 Se conocen por supuesto otros procedimientos de producción de ácido fosfórico, por ejemplo el procedimiento por vía térmica basado en la combustión del fósforo, o unos procedimientos por vía húmeda basados ellos también en un ataque de los minerales de fosfato por un ácido, generalmente por el ácido sulfúrico, dando lugar este último procedimiento a una producción importante de yeso, como sub-producto.

45 La presente invención tiene como objetivo desarrollar un procedimiento perfeccionado de producción de ácido fosfórico y/o de una sal de éste, por vía húmeda, mediante ataque con la ayuda de ácido clorhídrico. Este procedimiento debe permitir evitar los inconvenientes antes citados, y en particular una trituración fina o una calcinación del mineral extraído, sin tener exigencia particular sobre la calidad del mineral, y debe proponer una extracción líquido-líquido con buen rendimiento que da lugar a una disolución de ácido fosfórico puro concentrada, sin perjudicar al medioambiente.

Se resuelven estos problemas según la invención mediante un procedimiento tal como se describe al principio, que comprende además

- 50 - una neutralización de fase acuosa separada del licor de ataque mediante adición de un compuesto de calcio para formar, con dichos iones fosfato, un fosfato de calcio insoluble en agua, que precipita,

- una segunda separación, en dicha fase acuosa neutralizada, entre una fase acuosa que comprende, en disolución, unos iones calcio y unos iones cloruro y una fase sólida precipitada a base de dicho fosfato de calcio insoluble en agua, y
- una solubilización de al menos una parte de dicha fase sólida precipitada, separada, en una segunda disolución acuosa de ácido clorhídrico, con formación de dicha disolución acuosa que contiene unos iones fosfato, unos iones cloruro y unos iones calcio a extraer mediante un agente de extracción orgánica.

Este procedimiento presenta la ventaja de prever un ataque de un mineral que puede ser moderadamente concentrado en  $P_2O_5$  mediante una primera fracción de ácido clorhídrico que puede ser diluida, una separación de una fase sólida enriquecida en  $P_2O_5$  y liberada de las materias no atacadas e insolubles en agua, y una solubilización de esta fase sólida enriquecida en  $P_2O_5$  por una segunda fracción de ácido clorhídrico más concentrada. Como el ataque clorhídrico se lleva a cabo en un medio diluido y, por lo tanto, no viscoso, la separación de las materias insolubles es simple y rápida, no hay liberación de calor durante el ataque que se lleva a cabo ventajosamente a temperatura ambiente, y los problemas de corrosión por el ácido clorhídrico son ampliamente evitados.

Por otra parte, la extracción líquido-líquido se lleva a cabo en una fase líquida solubilizada rica en  $P_2O_5$ , y su rendimiento puede por lo tanto ser fuertemente aumentado. El número de niveles de extracción, por ejemplo, puede ser notablemente reducido y la concentración final eventual requiere un menor consumo de energía, con respecto al estado anterior de la técnica citada.

En el procedimiento según la invención, la calidad del mineral tiene poca importancia. Su contenido en  $P_2O_5$  puede ser, por ejemplo, de 15 a 38% en peso, sin problema, y pueden, por lo tanto, ser aplicados unos minerales de un coste favorable. Se puede considerar, por ejemplo, un mineral que presenta en % en peso 20-38% de  $P_2O_5$ , 34-40% de Ca y 5 a 10% de impurezas, con una relación Ca/P de 1,5 a 2,4.

Mediante la neutralización ulterior, se produce un precipitado que se puede denominar como "enriquecido" en  $P_2O_5$  y depurado con respecto al mineral, puesto que su contenido en  $P_2O_5$  puede ser de 40 a 50% en peso.

El mineral no debe estar finamente triturado y puede presentar un tamaño de granos del orden de 150-500  $\mu\text{m}$ .

El ácido clorhídrico utilizado en el ataque está preferiblemente en estado diluido. Presenta ventajosamente una concentración máxima en agua igual a 10% en peso, ventajosamente de 3 a 6%, preferiblemente menor o igual que 5%. Este ataque, poco agresivo, en medio no viscoso, es por lo tanto muy selectivo, es decir que solubiliza preferible y completamente el  $P_2O_5$  y pocas impurezas. La separación de los insolubles y de los no atacados se efectúa de manera simple y completa, lo que permite, por lo tanto, obtener después una sal de fosfato insoluble "enriquecida en  $P_2O_5$ " y profundamente desprovista de impurezas. En el licor de ataque, la relación molar entre HCl y Ca está preferiblemente comprendida entre 0,6 y 1,3, ventajosamente entre 0,7 y 1,2.

El procedimiento según la invención permite por lo tanto el uso de mineral pobre en  $P_2O_5$ , por ejemplo cargado en Fe y Mg, y procura al productor una gran flexibilidad de selección del mineral en el mercado. Le permite el uso de ácido clorhídrico diluido, que también es de coste favorable y permite evitar los problemas de choque térmico y de viscosidad en el momento del ataque.

La separación del licor de ataque puede efectuarse mediante cualquier medio apropiado, por ejemplo mediante filtración, decantación o procesos análogos.

La disolución acuosa así obtenida contiene en disolución cloruro de calcio  $\text{CaCl}_2$ , ácido fosfórico y dihidrogenofosfato de calcio soluble en agua (MCP), y está lleva a la neutralización.

En la etapa de neutralización, se introduce en esta disolución acuosa un compuesto de calcio, por ejemplo hidróxido de calcio, óxido de calcio, o una sal de calcio soluble en agua, tal como el carbonato de calcio.

Mediante la subida del pH, se forma un monohidrogenofosfato de calcio (DCP) insoluble en agua, que precipita.

Este precipitado se puede separar, por ejemplo, mediante filtración. La pasta de filtración puede, por ejemplo, contener 40 a 50% en  $P_2O_5$ , 25 a 28% de Ca y eventualmente unas pequeñas débiles de impurezas.

Para la solubilización del DCP, se utiliza nuevamente el ácido clorhídrico, pero en concentración más elevada, por ejemplo de 15 a 20% en peso. Se obtiene entonces una disolución clara, puesto que las materias insolubles ya se han eliminado y el coeficiente de extracción podrá ser favorable puesto que la concentración en  $P_2O_5$  ya es relativamente elevada, del orden de 8 a 15% en  $P_2O_5$ , preferiblemente de 10 a 13%, en la disolución solubilizada.

Durante la etapa de extracción, se puede utilizar un agente de extracción orgánica apropiado cualquiera, por ejemplo los recomendados en las patentes US-A-3304157, GB-1051521, GB-1142719, FR-1427531 y FR-1396077, en particular n-butanol.

Según una forma de realización ventajosa de la invención, el procedimiento comprende además, después de dicha extracción, un lavado de la fase orgánica extraída por una fracción de la fase acuosa de re-extracción, para eliminar de la fase orgánica extraída una carga de ácido clorhídrico y de cloruro de calcio arrastrada por ella y eventuales impurezas todavía presentes. Se obtiene así, después de la re-extracción, una disolución acuosa que presenta una concentración en  $P_2O_5$  de 15 a 25% en peso, lo que es un excelente rendimiento. Por otra parte, el contenido en HCl residual puede eventualmente ser de 1 a 5% en peso, lo que permite reducir los reciclajes de HCl y los problemas de corrosión que son consecuencia de ello.

Según una forma perfeccionada de realización de la invención, el procedimiento comprende además un arrastre con vapor de trazas de agente de extracción orgánica a partir de la fase acuosa de extracción que contiene unos iones cloruro y unos iones calcio. Se conoce cómo recuperar las trazas de agente de extracción orgánica en la fase acuosa procedente de una extracción líquido-líquido. Sin embargo, en el procedimiento según la invención, una parte del  $CaCl_2$  a evacuar como sub-producto ya se ha aislado durante la separación que tiene lugar después de la precipitación del DCP. Allí ha podido ser eliminada tal cual, sin etapa particular de depuración. La disolución acuosa de  $CaCl_2$  que proviene de la extracción de la fase líquida enriquecida en  $P_2O_5$  según la invención es, por lo tanto, de un volumen claramente reducido con respecto a la técnica anterior, y las cantidades de vapor necesarias para arrastrar el agente de extracción orgánica son claramente más bajas.

Según un modo perfeccionado de realización de la invención, el procedimiento comprende además un tratamiento de dicha fase acuosa procedente de la segunda separación y que contiene en disolución unos iones calcio y unos iones cloruro, mediante una disolución acuosa de ácido sulfúrico con formación de sulfato de calcio insoluble, que precipita y de una fase acuosa a base de ácido clorhídrico, un aislamiento del precipitado de sulfato de calcio y un reciclaje, al menos parcial, de la fase acuosa a base de ácido clorhídrico para formar dicha primera y/o segunda disolución acuosa de ácido clorhídrico. Se puede así considerar la explotación del procedimiento según la invención en sitios industriales que no disponen de ácido clorhídrico. El ácido clorhídrico reciclado es de gran pureza y no necesita por lo tanto ninguna renovación frecuente.

Como se puede constatar, el procedimiento según la invención se puede aplicar en dos módulos sucesivos, un primero destinado a la preparación de una fase sólida a base de DCP y un segundo destinado a la producción de ácido fosfórico a partir de esta fase sólida a base de DCP. Puesto que no hay flujo de materia que una los dos módulos, no es en absoluto necesario que las etapas efectuadas en el segundo módulo sigan inmediatamente a las realizadas en el primer módulo. Se puede por lo tanto concebir por ejemplo un secado de la fase sólida a base de DCP obtenida después de la precipitación y separación del DCP, un almacenamiento de esta fase sólida secada e incluso un transporte de esta a un sitio diferente de aquel en el que se efectúan las etapas del primer módulo.

La presente invención puede por lo tanto cubrir un procedimiento en el que al menos una parte del DCP obtenido mediante precipitación se utiliza con otros fines que el de servir de materia de base en el segundo módulo. Se puede considerar, por ejemplo, la aplicación de esta sal de ácido fosfórico en el campo de abonos o de la alimentación de ganado.

La presente invención cubre las etapas previstas en cada uno de los módulos separadamente.

Por consiguiente, la presente invención se refiere asimismo a un procedimiento de preparación de sal de ácido fosfórico.

Se conoce ya un procedimiento de preparación de DCP, que comprende

- al menos un ataque de mineral de fosfato mediante una disolución acuosa de ácido clorhídrico, con formación de un licor de ataque,
- una primera separación, en el licor de ataque, entre una fase sólida insoluble y una fase acuosa,
- una neutralización de dicha fase acuosa separada mediante adición de un compuesto de calcio para formar, con unos iones fosfato contenidos en esta fase acuosa un fosfato de calcio insoluble en agua, que precipita, y
- una segunda separación, en dicha fase acuosa neutralizada, entre una fase líquida y una fase sólida precipitada a base de dicho fosfato de calcio insoluble en agua (véase el documento US-A-3.988.420 ya citado).

Este procedimiento es en realidad un procedimiento en el que la fase acuosa separada del licor de ataque es la más pobre posible en iones fosfato, pudiendo ser estos, simultáneamente a la producción de ácido fosfórico, recuperados en forma de DCP.

Se conoce asimismo un procedimiento de preparación de DCP mediante un ataque del mineral con la ayuda de una disolución concentrada de ácido clorhídrico (35%) con todos los inconvenientes ya citados anteriormente (véase el documento SU-A-1470663).

Según la invención, se prevé, a diferencia del procedimiento descrito anteriormente a propósito del documento US-A-3.988.420, que el ataque del mineral de fosfato comprende una disolución del fosfato del mineral, conteniendo el

licor de ataque este fosfato en forma de iones fosfato, y porque la fase sólida separada del licor de ataque contiene unas impurezas, y la fase acuosa separada del licor de ataque contiene dichos iones fosfato de esta, unos iones cloruro y unos iones calcio, siendo esta fase sometida a dichas etapas de neutralización y de segunda separación.

La invención se refiere asimismo a un procedimiento de producción de ácido fosfórico, que comprende

- 5     – una solubilización de una fase sólida a base de un fosfato de calcio insoluble en agua en una disolución acuosa de ácido clorhídrico, con formación de una disolución acuosa solubilizada que contiene unos iones fosfato, unos iones cloruro o unos iones calcio,
- 10    – una extracción de la disolución acuosa solubilizada por un agente de extracción orgánica, para formar una fase acuosa de extracción que comprende unos iones cloruro y unos iones calcio y una fase orgánica de extracción que contiene ácido fosfórico, y
- 15    – una re-extracción de la fase orgánica de extracción mediante un agente de re-extracción acuosa, para aislar una fase acuosa de re-extracción que contiene unos iones fosfato, así como, eventualmente,
- 20    – una concentración de la fase acuosa de reextracción para formar una disolución acuosa de ácido fosfórico puro.

La invención cubre por lo tanto, igualmente, una producción de ácido fosfórico a partir de DCP sólido disponible en el mercado, y eventualmente fabricado mediante cualquier procedimiento.

Otros modos de realización de los procedimientos según la invención son indicados en las reivindicaciones dadas a continuación.

Otros detalles y particularidades de la invención destacarán de la descripción dada a continuación a título no limitativo de modos de realización del procedimiento según la invención, con referencia a los dibujos anexos.

20    La figura 1 representa, en forma de un esquema de fluidez, un módulo de depuración y de enriquecimiento del mineral utilizable en un modo de realización del procedimiento según la invención.

La figura 2 representa, en forma de un esquema de fluidez, un módulo de producción de ácido fosfórico utilizable en un modo de realización del procedimiento según la invención.

25    Como se ilustra en la figura 1, el mineral de fosfato extraído está alimentado en 1 en un depósito de digestión 2 en el que se somete al ataque de una disolución de ácido clorhídrico del orden de 5% en peso, llevada a este depósito mediante un conducto 3. Por mineral de fosfato tal como se extrae, se entiende que no está sometido ni a una calcinación ni a una trituración fina, en particular en las minas en las que el mineral extraído se presenta en forma de polvo. Si se trata de mineral de origen volcánico, se puede prever una simple trituración hasta un tamaño de granos del orden de 150 a 500  $\mu\text{m}$ .

30    En el depósito de digestión 2, la disolución de fosfato de calcio es rápida e intensa, en forma de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  y de MCP soluble. El líquido turbio obtenido se envía por el conducto 4 a un dispositivo de separación 5, por ejemplo un filtro-prensa en el que los sólidos no disueltos son separados en 6, después de la adición ventajosa de un adyuvante de filtración apropiado, conocido en sí, y eliminados.

35    La fase líquida procedente de la separación contiene en forma disuelta ácido fosfórico, fosfato monocálcico MCP, cloruro de calcio y algunas impurezas residuales. El rendimiento del ataque es mayor que 80%, preferiblemente que 90% y muy ventajosamente que 95% en peso, expresado en  $\text{P}_2\text{O}_5$ , y la temperatura es la temperatura ambiente.

La fase líquida separada a partir del licor de ataque se transfiere entonces a través del conducto 7 en un depósito de neutralización 8, en el que se precipita el fosfato dicálcico DCP mediante introducción en la fase líquida, en 9, de derivados de calcio que aumentan el pH, tal como carbonato de calcio o leche de cal.

40    Para separar el precipitado, se puede por ejemplo evacuar en 10 la fase líquida neutralizada y hacerla pasar sobre un filtro de banda 11 en el que se separa la materia sólida, es decir una pasta húmeda de DCP 12, que contiene aproximadamente 40-50% en peso de  $\text{P}_2\text{O}_5$ , analizado sobre producto seco, 25-28% de Ca y eventuales trazas de impurezas. El filtrado se evacua en 13. Consiste en una disolución acuosa de  $\text{CaCl}_2$ , que se puede eliminar fácilmente debido a que es poco contaminante e incluso fácilmente recuperable. El cloruro de calcio se puede utilizar por ejemplo como producto anticongelante en las carreteras.

45    Se puede también prever dirigir, mediante un conducto 41, esta disolución acuosa de  $\text{CaCl}_2$  muy pura hacia un reactor 42 alimentado por el conducto 43 en una disolución acuosa de ácido sulfúrico. En este reactor, agitado a una temperatura de aproximadamente 60°C, durante una hora, se forma sulfato de calcio insoluble, que precipita en forma muy pura. Mediante el conducto 44, el licor resultante del ataque sulfúrico está sometido a una etapa de separación, por ejemplo mediante filtración en 45. La fase sólida formada del sulfato de calcio se evacua en 46 y la fase líquida formada de una disolución acuosa de HCl muy pura se reenvía, por el conducto 47, al conducto de alimentación en ácido clorhídrico diluido 3.

Como el ácido sulfúrico es más frecuente y más disponible en grandes cantidades que el ácido clorhídrico, este reciclado permite mejorar aún más el rendimiento del ataque clorhídrico e incluso prever éste en sitios en los que es difícil proporcionarse el HCl.

5 En el módulo ilustrado en la figura 2, se podrá entonces producir el ácido fosfórico puro mediante una extracción líquido-líquido. Con este objetivo, la sal de DCP, por ejemplo obtenida en forma de la pasta de filtración en 12 a nivel del filtro de banda 11, se lleva en 14 a un depósito de solubilización 15 en el que se solubiliza mediante un nuevo ataque con ácido clorhídrico introducido en 16. Sin embargo, esta etapa se efectúa esta vez con una disolución más concentrada de HCl, por ejemplo de 15 a 20% en peso. Esta solubilización permite la obtención de una disolución acuosa que contiene ácido fosfórico mezclado con  $\text{CaCl}_2$ , una sal soluble de cloruro de calcio. Esta disolución está  
10 concentrada en  $\text{P}_2\text{O}_5$ , del orden de 10 a 12% en peso, lo que permitirá mejorar positivamente las transferencias a nivel de las operaciones de extracción líquido-líquido ulteriores y dará lugar a disoluciones concentradas en ácido fosfórico durante la re-extracción.

15 La eliminación de las materias insolubles tiene lugar durante el ataque en el depósito 2, lo que permite evitar en la extracción líquido-líquido los problemas de formación de emulsiones durante tratamientos de la fase acuosa por un disolvente orgánico. El uso de DCP depurado y enriquecido en  $\text{P}_2\text{O}_5$  para la preparación de la fase acuosa de partida de la extracción permite así más flexibilidad en la selección del mineral y disminuye el número a prever de niveles de extracción.

20 La fase acuosa solubilizada se envía entonces por el conducto 38 a una columna de extracción 17, en la que se alimenta a contracorriente, por el conducto 18, un disolvente orgánico, por ejemplo n-butanol, a título de agente de extracción. El disolvente orgánico extrae selectivamente el  $\text{P}_2\text{O}_5$  de la fase acuosa y la arrastra por el conducto 39 hacia una columna de lavado 19, y después por el conducto 20, en una columna de re-extracción 21.

25 En la columna de re-extracción 21, la fase orgánica se pone en contacto con agua alimentada a contracorriente por medio del conducto 22. El agua extrae el  $\text{P}_2\text{O}_5$  de la fase orgánica. La fase acuosa obtenida sale de la columna 21 por el conducto 23 y se distribuye en parte hacia un dispositivo de concentración 24, por el conducto 25, y en parte hacia la columna de lavado 19, por el conducto 26. Allí, la fase acuosa que contiene  $\text{P}_2\text{O}_5$  sirve para el lavado a contracorriente de la fase orgánica, para la eliminación de la carga de cloruro y de las últimas impurezas, no eliminadas en el módulo ilustrado en la figura 1, y después se transfiere nuevamente al depósito de solubilización 15, por medio del conducto 27.

La fase orgánica que proviene de la re-extracción se recicla por el conducto 28 hacia la columna de extracción 17.

30 El dispositivo de concentración 24 puede ser una instalación corriente de evaporación de triple efecto, que vaporiza sucesivamente las trazas de disolvente, que son recicladas en la columna de extracción 17 mediante el conducto 29, el HCl todavía contenido en disolución, que se recicla en el conducto de llegada 16 de la solubilización del DCP mediante el conducto 30, y una gran parte del agua, en 31. Se recoge el ácido fosfórico en forma de una disolución depurada, concentrada, por el conducto 33.

35 La fase acuosa procedente de la columna de extracción 17 se transfiere entonces por el conducto 34 hacia una columna de arrastre con vapor 35. Se introduce vapor de agua en 36 en esta columna y este arrastra la carga de disolvente orgánico presente en la fase acuosa. El disolvente orgánico arrastrado con el vapor se recicla en la columna de extracción 17 por el conducto 37. La disolución acuosa de  $\text{CaCl}_2$ , que puede eventualmente ser tratada todavía para eliminar algunas impurezas de metales pesados, puede a su vez ser evacuada, en 40.

40 Tal como se puede constatar, sólo una parte del  $\text{CaCl}_2$  procedente de la introducción de HCl en el desarrollo del procedimiento debe de ser tratado mediante un arrastre con vapor, lo que reduce fuertemente el coste en energía, con respecto a los procedimientos que realizan una extracción líquido-líquido directamente en la fase líquida separada del licor procedente del ataque clorhídrico.

45 La invención se describirá ahora de manera más detallada con la ayuda de ejemplos de realización, dados a título no limitativo.

#### Ejemplo 1

Un mineral de fosfato de origen marroquí se alimenta con un caudal de 15 kg/h en un reactor agitado, para ser atacado allí en una disolución de ácido clorhídrico al 5% en peso. El caudal de alimentación de la disolución de HCl es de 141 l/h, lo que da una relación  $\text{HCl}/\text{Ca} = 0,7$ .

50 El tiempo de estancia en el reactor de ataque es de 30 minutos. El licor de ataque no viscoso se transfiere entonces en un filtro-prensa después del paso intermedio por un recipiente tampón (tiempo de estancia en esta de aproximadamente 1h). La temperatura sigue siendo la ambiente. Las materias insolubles son separadas en el filtro-prensa.

## ES 2 381 184 T3

La disolución que sale del filtro-prensa se encamina con un caudal de 188 l/h hacia dos reactores de neutralización dispuestos en serie. Se alimenta allí un carbonato de calcio con un caudal de 5,8 kg/h, lo que da una relación molar de Ca/P=1. El tiempo de estancia es de 100 minutos en el conjunto de los dos reactores.

5 Después de la reacción y de la formación de DCP, se añade a la pulpa a nivel del segundo reactor de neutralización una pequeña cantidad de leche de cal para agotar la carga de fosfato. La concentración de la leche de cal es de 245 g de Ca(OH)<sub>2</sub>/kg y el caudal de alimentación en el segundo reactor es de 3 l/h.

La pulpa neutralizada se dirige entonces hacia un filtro de banda. La pasta obtenida está principalmente constituida de DCP.

10 La adición de Ca(OH)<sub>2</sub> se calcula para obtener en la pulpa una relación molar Ca/P=0,2. El pH en las aguas madres filtradas se sitúan a aproximadamente 5 y la cantidad de fosfato residual es menor que 1 g/kg.

### Ejemplo 2

Se recogen las condiciones del Ejemplo 1, pero en los reactores de neutralización se añade únicamente carbonato de calcio a un caudal de 7,1 kg/h, lo que da una relación molar de Ca/P = 1,2.

15 La tabla siguiente ilustra la composición de los diferentes productos obtenidos durante un proceso tal como se aplica en el ejemplo 1.

Tabla

	Humedad (%)	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (% m/m)	Ca (mg/kg)	Cl (mg/kg)	Na (mg/kg)	K (mg/kg)	Mg (mg/kg)	F (mg/kg)	SO <sub>4</sub> (mg/kg)	Si (mg/kg)	Fe (mg/kg)	As (mg/kg)
Filtrado MCP		2,76	28365	47735	124	-	50	50	50	-	22,0	0,68
Pasta de los insolubles Total Soluble	33,92	13,52 3,31	325430 36327	16835 37516	2896	585	545	207384	12236	9200	3700	12
Pasta de DCP	seca	36,27	289008	8036			23,5				584	2,01

Tabla (continuación)

	Humedad (%)	Al (mg/kg)	Cd (mg/kg)	Cu (mg/kg)	Pb (mg/kg)	Zn (mg/kg)	Ni (mg/kg)	Cr (mg/kg)	Ti (mg/kg)	V (mg/kg)	U (mg/kg)
Filtrado MCP		4	1,8	0,42	0,31	9,5	3,9	6,2	33,0	3,1	
Pasta de DCP	seca	139	0,65	1,3	3,7	36	3,5	73	7,6	56	

### Ejemplo 3a

20 En un reactor agitado de 2l se mezclan, de manera continua una disolución de CaCl<sub>2</sub> que contiene 15% de CaCl<sub>2</sub>, tal como se obtiene como aguas madres filtradas al final del ejemplo 1, a un caudal de 4 kg/h con el ácido sulfúrico concentrado al 96%. El caudal de alimentación del ácido sulfúrico es de 0,54 kg/h.

El tiempo de estancia en el reactor es de 30 minutos.

25 La pulpa formada después de la aparición de los cristales de yeso se transfiere entonces en un filtro Buchner. La temperatura de la reacción es de 40°C. La disolución sale del filtro a un caudal de 3,36 kg/h y contiene principalmente ácido clorhídrico (10% HCl). Ésta se recicla a nivel del reactor de ataque del mineral para un nuevo ciclo. La pasta de yeso (caudal de 1,18 kg/h a 30% de humedad) se lava, y después se evacua. Las aguas de lavado son recicladas con el filtrado. La pasta obtenida es principalmente sulfato de calcio dihidratado.

La adición del ácido sulfúrico se calcula para obtener en la pulpa una relación molar de Ca/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> = 1.

30 Análisis de la disolución de ácido clorhídrico recuperado:

SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>: 16544 ppm

Ca<sup>++</sup>: 3749 ppm

Cl<sup>-</sup>: 99507 ppm

### Ejemplo 3b

35 En un reactor agitado de 2l, se mezclan de manera continua una disolución de CaCl<sub>2</sub> que contiene 15% de CaCl<sub>2</sub> a un caudal de 4 kg/h con el ácido sulfúrico concentrado al 96%. El caudal de alimentación del ácido sulfúrico es de 0,48 kg/h.

El tiempo de estancia en el reactor es de 30 minutos.

5 La pulpa formada después de la aparición de los cristales de yeso se transfiere entonces en un filtro Buchner. La temperatura de la reacción es de 40°C. La disolución que sale del filtro con un caudal de 3,41 kg/h y que contiene principalmente ácido clorhídrico (10% de HCl) se recicla a nivel del reactor de ataque del mineral para un nuevo ciclo. La pasta de yeso (caudal de 1,062 kg/h a 30% de humedad) se lava, y después se evacua. Las aguas de lavado se reciclan con el filtrado. La pasta obtenida es principalmente sulfato de calcio dihidratado.

La adición del ácido sulfúrico se calcula para obtener en la pulpa una relación molar de  $\text{Ca}/\text{H}_2\text{SO}_4 = 0,9$ .

Análisis de la disolución de ácido clorhídrico recuperada:

$\text{SO}_4^{2-}$ : 11045 ppm

10  $\text{Ca}^{++}$ : 6978 ppm

$\text{Cl}^-$ : 101846 ppm

Ejemplo 4

15 Se deja digerir el DCP obtenido mediante el procedimiento del ejemplo 1 por una disolución de ácido clorhídrico al 20%. El licor de disolución presenta el análisis siguiente: 20%  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , 10% HCl, 10%  $\text{CaCl}_2$ . Este licor se pone en contacto, a contracorriente, con un disolvente orgánico, n-butanol, en una columna con un caudal de 100 l/h de fase acuosa y con una relación de volumen O/A (fase orgánica/fase acuosa) = 2. El ácido fosfórico y el ácido clorhídrico pasan en el disolvente mientras que la parte más grande del cloruro de calcio y de las impurezas siguen en la fase acuosa (rendimiento de extracción de  $\text{P}_2\text{O}_5$  de 80%). El disolvente orgánico cargado de HCl y de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (análisis: 20

20 10%  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , 2,5% HCl, 0,8%  $\text{CaCl}_2$ ) se pone en contacto en un extractor de tres niveles con una fracción de la disolución acuosa de ácido fosfórico obtenida durante la fase siguiente (análisis: 30%  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) con una relación de volumen O/A = 6. Esta operación elimina de la disolución orgánica el cloruro de calcio y las impurezas arrastradas durante la extracción líquido-líquido, lo que permite alcanzar grandes puridades. La disolución de lavado se recicla entonces al principio de la extracción mediante disolvente orgánico. El rendimiento de eliminación del calcio a partir de la fase orgánica es muy elevado: >99%.

25 La disolución orgánica se lava a contracorriente mediante agua en una columna de varios niveles. El agua extrae el ácido fosfórico y el ácido clorhídrico de la fase orgánica. El disolvente orgánico, liberado de los ácidos, se puede reciclar a nivel de la etapa de extracción. Por otro lado, la disolución de ácido fosfórico pasa a una etapa de concentración.

30 Rendimiento de la operación: 80% de re-extracción de  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Todas estas operaciones se muestran a temperatura ambiente.

La disolución de ácido fosfórico diluida, recuperada, se trata mediante evaporación para concentrar la disolución y para eliminar las trazas todavía presentes de HCl y de disolvente, mediante destilación.



## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de preparación de sal de ácido fosfórico, que comprende

(a) al menos un ataque de mineral de fosfato por una primera disolución acuosa de ácido clorhídrico, con formación de un licor de ataque,

5 (b) una primera separación, en el licor de ataque, entre una fase sólida insoluble y una fase acuosa,

(c) una neutralización de dicha fase acuosa separada mediante adición de un compuesto de calcio para formar con unos iones fosfato contenidos en esta fase acuosa un fosfato de calcio insoluble en agua, que precipita, y

10 (d) una segunda separación, en dicha fase acuosa neutralizada, entre una fase líquida y una fase sólida precipitada a base de dicho fosfato de calcio insoluble en agua,

caracterizado porque el ataque del mineral de fosfato comprende una disolución del fosfato del mineral, conteniendo el licor de ataque este fosfato en forma de iones fosfato, en dicho licor de ataque la relación molar entre HCl y Ca está comprendida entre 0,6 y 1,3, y porque la fase sólida separada del licor de ataque contiene unas impurezas y la fase acuosa separada del licor de ataque contiene dichos iones fosfato de esta, unos iones cloruro y unos iones calcio, siendo esta fase acuosa sometida a dichas etapas de neutralización y de segunda separación.

15

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicha disolución acuosa de ácido clorhídrico presenta una concentración en HCl como máximo igual a 10% en peso, ventajosamente de 3 a 6%, preferiblemente de 3 a 5%.

3. Procedimiento según una u otra de las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque la etapa de ataque se efectúa a temperatura ambiente.

20

4. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el compuesto de calcio de la etapa de neutralización se selecciona entre el grupo constituido del hidróxido de calcio, del óxido de calcio y de las sales de calcio solubles en agua, tal como carbonato de calcio, y porque el fosfato de calcio insoluble en agua es un monohidrogenofosfato de calcio (DCP).

25

5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque dicha fase sólida precipitada, separada, a base de dicho fosfato de calcio insoluble, presenta una concentración de 40 a 50% en peso de  $P_2O_5$ , y de 25 a 28% de Ca.

30

6. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque comprende además un tratamiento de dicha fase líquida procedente de la segunda separación y que contiene en disolución unos iones calcio y unos iones cloruro, mediante una disolución acuosa de ácido sulfúrico con formación de sulfato de calcio insoluble, que precipita, y de una fase acuosa a base de ácido clorhídrico, un aislamiento del precipitado de sulfato de calcio y un reciclado al menos parcial de la fase acuosa a base de ácido clorhídrico para formar dicha primera y/o segunda fase acuosa de ácido clorhídrico.

7. Procedimiento de producción de ácido fosfórico que comprende

35

– una solubilización de una fase sólida a base de un fosfato de calcio insoluble en agua en una disolución acuosa de ácido clorhídrico, con formación de una disolución acuosa solubilizada que contiene unos iones fosfato, unos iones cloruro o unos iones calcio,

40

– una extracción de la disolución acuosa solubilizada por un agente de extracción orgánica, para formar una fase acuosa de extracción que comprende unos iones cloruro y unos iones calcio y una fase orgánica de extracción que contiene ácido fosfórico, y

– una re-extracción de la fase orgánica de extracción mediante un agente de re-extracción acuosa, para aislar una fase acuosa de re-extracción que contiene unos iones fosfato, así como, eventualmente,

– una concentración de la fase acuosa de re-extracción para formar una disolución acuosa de ácido fosfórico puro.

45

8. Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque la disolución acuosa de ácido clorhídrico presenta una concentración en HCl de 15, hasta como máximo 20% en peso.

9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 7 y 8, caracterizado porque dicha disolución acuosa solubilizada, a extraer, presenta una concentración en  $P_2O_5$  de 8 a 15% en peso, preferiblemente de 10 a 13%.

10. Procedimiento según una de las reivindicaciones 7 a 9, caracterizado porque comprende además, después de dicha extracción, un lavado de la fase orgánica de extracción mediante una fracción de la fase acuosa de re-

extracción, para eliminar de la fase orgánica de extracción una carga de ácido clorhídrico y de cloruro de calcio arrastrada por ella y eventuales impurezas todavía presentes.

11. Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado porque la fase acuosa de re-extracción presenta una concentración en  $P_2O_5$  de 15 a 25% en peso.

5 12. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 7 a 11, caracterizado porque la fase sólida a base de fosfato de calcio insoluble en agua se obtiene mediante un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6.

13. Procedimiento de producción de ácido fosfórico según la reivindicación 1, caracterizado porque comprende, tras la etapa b):

10 - una extracción de una disolución acuosa que contiene unos iones fosfato, unos iones cloruro y unos iones calcio, por un agente de extracción orgánica, para formar una fase acuosa de extracción que comprende unos iones cloruro y unos iones calcio, y una fase orgánica de extracción que contiene ácido fosfórico, y

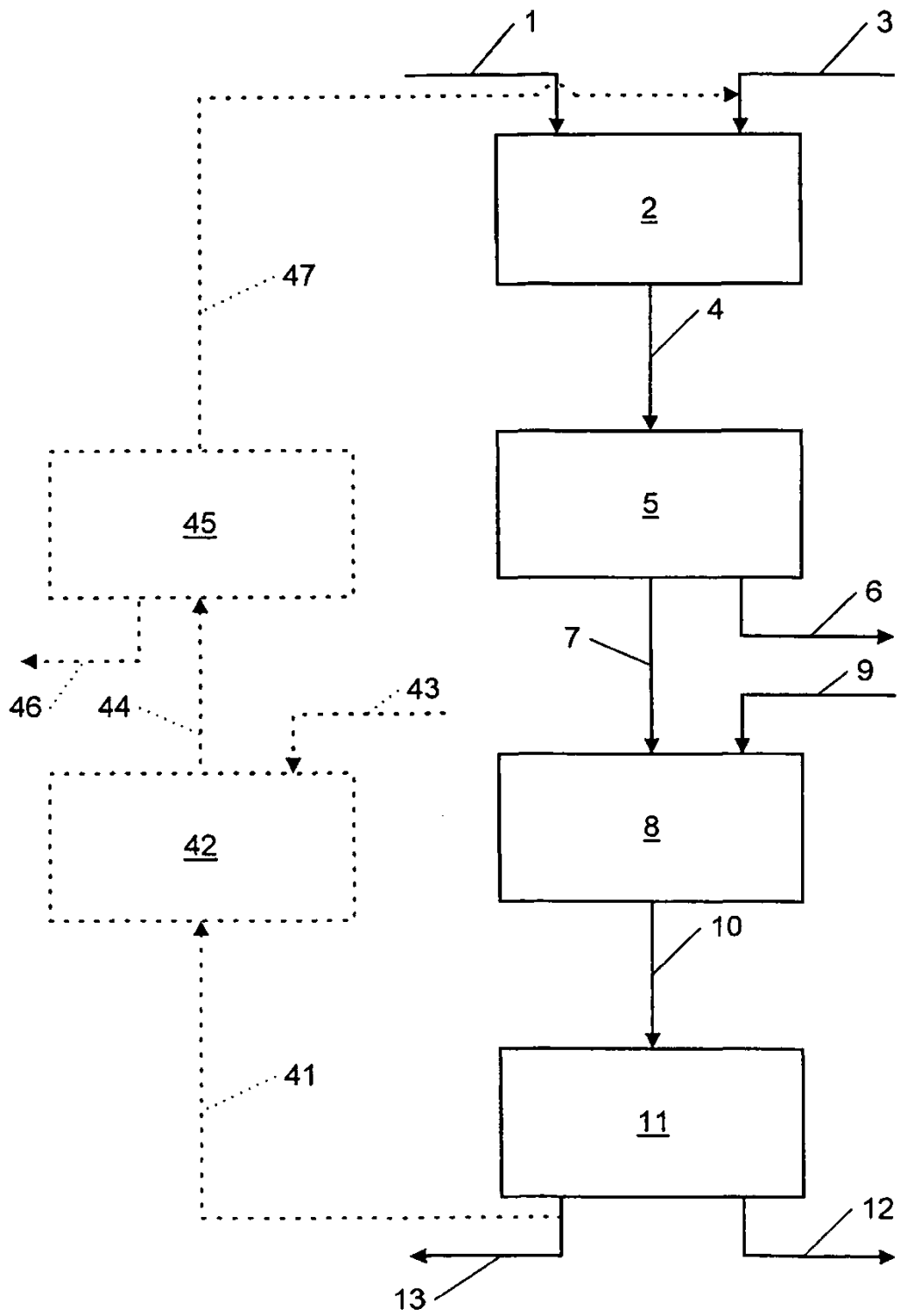
- una re-extracción de la fase orgánica de extracción por un agente de re-extracción acuosa, para aislar una fase acuosa de re-extracción que contiene unos iones fosfato, así como, eventualmente,

15 - una concentración de la fase acuosa de re-extracción para formar una disolución acuosa de ácido fosfórico puro, y que comprende además tras la etapa d)

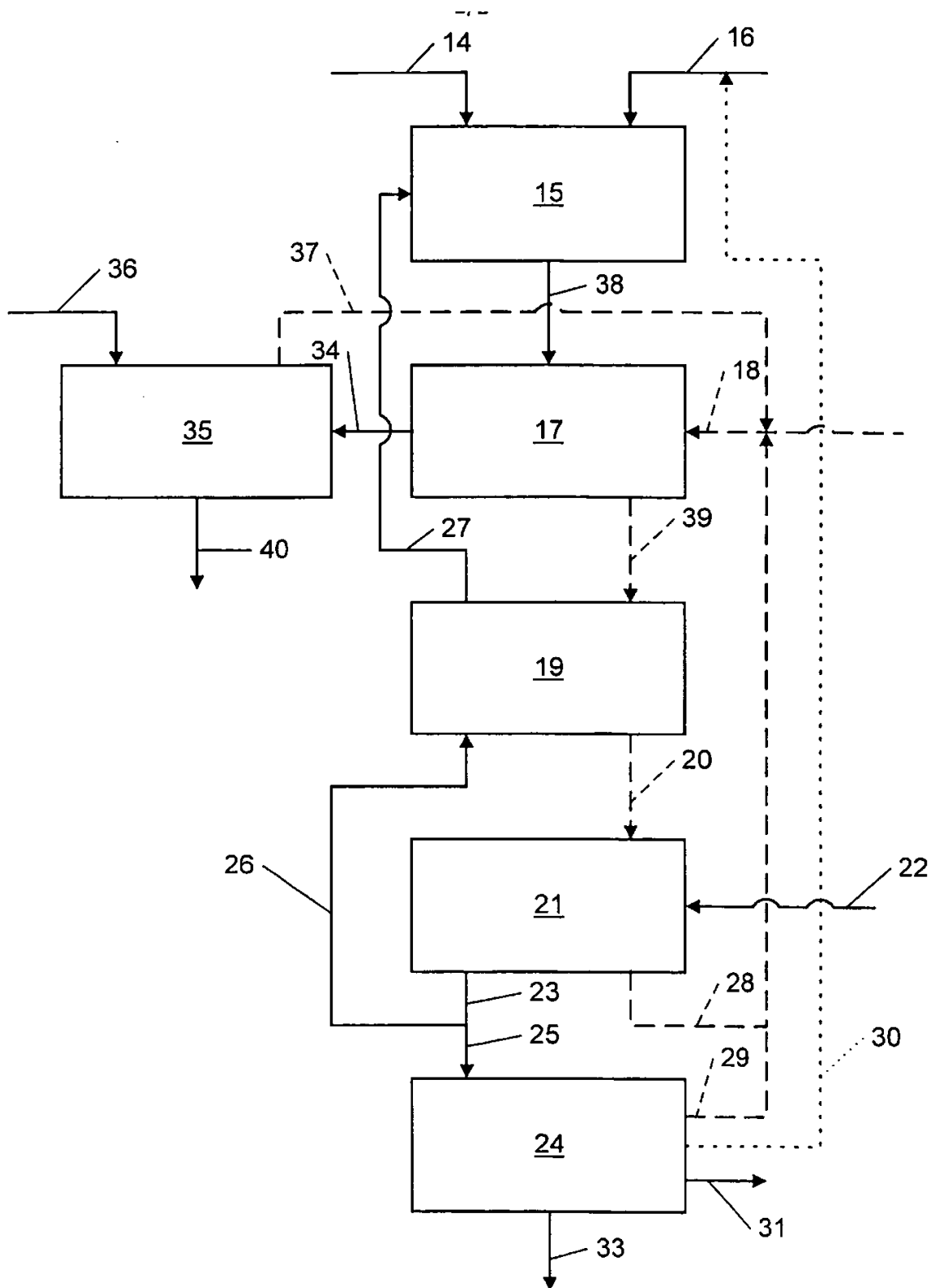
- una solubilización de al menos una parte de dicha fase sólida precipitada, separada, en una segunda disolución acuosa de ácido clorhídrico, con formación de dicha disolución acuosa que contiene unos iones fosfato, unos iones cloruro y unos iones calcio a extraer mediante un agente de extracción orgánica.

20 14. Procedimiento según la reivindicación 13, caracterizado porque comprende además, después de dicha extracción, un lavado de la fase orgánica extraída mediante una fracción de la fase acuosa de re-extracción, para eliminar de la fase orgánica extraída una carga de ácido clorhídrico y de cloruro de calcio arrastrada por ella y eventuales impurezas todavía presentes.

25 15. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 13 y 14, caracterizado porque comprende además un arrastre con vapor de trazas de agente de extracción orgánica a partir de la fase acuosa de extracción que contiene unos iones cloro y unos iones calcio.



**Fig. 1**



**Fig. 2**