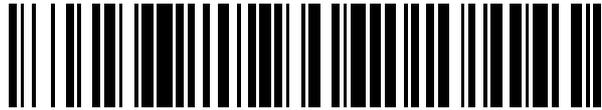


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 657 469**

51 Int. Cl.:

C01B 25/28	(2006.01)
C01B 25/30	(2006.01)
C01B 25/32	(2006.01)
C01B 25/40	(2006.01)
C01B 25/41	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.12.2004 PCT/EP2004/053695**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **21.07.2005 WO05066071**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.12.2004 E 04805022 (3)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.11.2017 EP 1704115**

54 Título: **Procedimiento de preparación de fosfatos de bases fuertes**

30 Prioridad:

24.12.2003 BE 200300682

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
05.03.2018

73 Titular/es:

**ECOPHOS (100.0%)
Centre Monnet Avenue Jean Monnet 1
1348 Louvain-la-Neuve, BE**

72 Inventor/es:

TAKHIM, MOHAMED

74 Agente/Representante:

RIZZO, Sergio

ES 2 657 469 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 preparación de fosfatos de bases fuertes

[0001] La presente invención hace referencia a la preparación de fosfatos de bases fuertes.

5 **[0002]** Se conoce, de manera general, la preparación de fosfatos de bases fuertes por reacción de ácido fosfórico purificado con estas.

[0003] Por bases fuertes se entiende, en la presente invención, una base capaz de aumentar el pH en un medio de dihidrogenofosfato de calcio (MCP) en solución acuosa, por ejemplo, óxido, hidróxido o sales solubles en agua de sodio, de potasio o de amonio.

[0004] Asimismo, se conoce un procedimiento de preparación de fosfatos de bases fuertes, que comprende

- 10
- una formación de una pulpa compuesta por una fase acuosa que contiene fosfato de calcio soluble en agua en forma de iones calcio y de iones fosfato y por una fase sólida que contiene impurezas,
 - una separación entre dicha fase líquida y dicha fase sólida
 - en la fase líquida procedente de dicha separación, un desplazamiento de los iones calcio mediante iones de una base fuerte, con la formación de una solución acuosa de fosfato(s) de dicha base fuerte y la precipitación de un fosfato de calcio insoluble en agua, y

15

 - un aislamiento del fosfato de calcio precipitado a partir de la solución acuosa de fosfato(s) de base fuerte

(véase DE-A-1667575). Este procedimiento necesita un ataque de mineral mediante ácido fosfórico concentrado en exceso en condiciones de cristalización del dihidrogenofosfato de calcio (MCP) y de disolución de las impurezas en la fase líquida; a continuación, una redisolución de los cristales de MCP, lo que lo convierte en un procedimiento complejo y costoso.

20

[0005] Asimismo, se conocen procedimientos de producción de ácido fosfórico puro mediante ataque del mineral con ácido fosfórico (véanse, por ejemplo FR-A-2343696, US-A-3.323.864, FR-A-1082404 y EP-A-0087323). Estos procedimientos hacen intervenir, después de este ataque y una eventual separación sólido/líquido, una precipitación de una sal de calcio por medio de un ácido, con el fin de obtener ácido fosfórico de buena calidad. En algunos de estos procedimientos, la sal de calcio precipitada contiene todavía las impurezas de origen del mineral, mientras que en otros se utiliza ácido clorhídrico, fluorhídrico o fluosilíceo, que constituyen ácidos costosos, cuya manipulación es peligrosa.

25

[0006] Se conoce, además, un procedimiento de producción de ácido fosfórico por ataque de mineral con ácido fosfórico (v. WO-A-02/12120). En este procedimiento, la solución de fosfato de calcio procedente de la separación sólido/líquido de la pulpa resultante del ataque fosfórico se somete a un tratamiento con ácido clorhídrico con el fin de aislar, por una parte, una solución acuosa de cloruro de calcio y, por otra parte, ácido fosfórico puro.

30

[0007] La presente invención tiene como objetivo la fabricación de fosfatos de bases fuertes de calidad superior de manera simple, eficaz y poco costosa.

35

[0008] Para resolver estos problemas, se ha previsto, según la invención, un procedimiento tal como se indica anteriormente, en el que la etapa de formación de dicha pulpa comprende

- 40
- una mezcla de mineral de fosfato y de ácido fosfórico de ataque, con el fin de obtener una composición pastosa de superfosfato triple (TSP), y
 - una adición de agua a la composición de TSP obtenida.

[0009] Por lo tanto, se parte, en este procedimiento, de productos fosfatados con poco valor añadido. Entre los productos fosfatados con poco valor añadido, se puede citar, en efecto, el mineral de fosfato y los productos resultantes de un simple ataque de este mineral por un ácido fosfórico por ejemplo, bruto, como la composición pastosa citada anteriormente o el producto de secado de esta, que se utiliza en particular, como abono. Todos estos productos contienen, por lo general, todavía las impurezas presentes tanto en el mineral como en el ácido de ataque bruto, lo que explica su utilización limitada como abonos. Teniendo en cuenta el tratamiento simple al que se sometieron las materias primas para obtenerlas, estos productos también presentan un coste relativamente bajo.

45

50

5 **[0010]** Para obtener la pulpa mencionada anteriormente, se puede, por lo tanto, proceder a un ataque habitual del mineral de fosfato por medio de ácido fosfórico. Por ejemplo, se conoce un procedimiento de ataque fosfórico de este tipo para producir abonos a base de fosfato. Se deja madurar el producto del ataque y, después, simplemente secar. Después de la granulación eventual, se utiliza en forma de fosfato de calcio no depurado, es decir, todavía con impurezas del mineral y del ácido fosfórico bruto utilizado para el ataque. Este abono, que está compuesto, principalmente, por superfosfato triple de calcio (TSP), también se denomina abono simple.

[0011] En Wesenberg, Manufacturing Concentrated Superphosphate, en Manual of Fertilizer Processing, Marcel Drekker Inc., p. 488-514, 1987, se describe un procedimiento de este tipo de fabricación de TSP, por ejemplo.

10 **[0012]** La pulpa según la invención se obtiene, por lo tanto, mediante disolución en agua de la composición pastosa precipitada directamente después de la formación de esta. Se puede, asimismo, utilizar TSP secado, eventualmente granulado, y disolverlo en agua para obtener una pulpa adecuada.

15 **[0013]** En la etapa de formación del procedimiento según la invención, la pulpa presenta, de forma ventajosa, un pH de 1,2 a 3,2, preferentemente de 2 a 3, en particular de 2,5, y la proporción molar Ca/P se mantiene, de forma ventajosa, a un valor del orden de 0,4 a 0,6, preferentemente de 0,45. A ese pH elevado y, preferentemente, a temperatura y presión ambiente, las impurezas formadas en particular de Fe, Si, U, Cd, As, F, etc. sólo se disuelven poco, mientras que el ion Ca^{++} , cuyo contenido es relativamente elevado en la pulpa (hasta un 16 % en peso), se presenta en solución. El fosfato de calcio formado se encuentra, en efecto, en una forma soluble en el agua, en particular, de dihidrogenofosfato de calcio (MCP).

20 **[0014]** La etapa de separación sólido/líquido puede llevarse a cabo mediante cualquier medio adecuado conocido, por ejemplo, mediante filtración, decantación o incluso como se describe en el documento de patente WO-A-02/12120. De esta manera, el desplazamiento citado anteriormente puede llevarse a cabo en una fase líquida muy limpia, carente de manera máxima de impurezas.

25 **[0015]** Durante la etapa de desplazamiento mediante una base fuerte, se observa, indudablemente, un aumento rápido del pH. De esta introducción de una base fuerte en la solución de dihidrogenofosfato de calcio (MCP) resulta, por una parte, un desplazamiento de los iones Ca^{++} por medio de iones de la base fuerte utilizada y la formación, de esta manera, del fosfato de la base fuerte, que es muy puro y soluble en agua y, por otra parte, una precipitación simultánea de monohidrogenofosfato de calcio (DCP) puro.

30 **[0016]** La cantidad de base fuerte añadida para el desplazamiento se determina por el producto que se desea obtener. Por ejemplo, de forma ventajosa, se puede prever la adición en la fase líquida procedente de dicha separación Na_2CO_3 y/o NaOH con el fin de obtener una proporción molar Na/P que sea aproximadamente del orden de 1 a 3, preferentemente de 1,67 para la obtención de STPP. De este modo, se obtiene, en este caso, en la solución acuosa aislada, después de la precipitación de DCP, una proporción molar entre monohidrogenofosfato y dihidrogenofosfato de sodio del orden de 2/1.

35 **[0017]** El aislamiento de las dos fases formadas se hace de cualquier manera, de un tipo conocido, por ejemplo, mediante decantación, filtración o un proceso análogo.

40 **[0018]** Las soluciones acuosas de bases fuertes pueden, por lo tanto, tratarse de manera conocida para formar polvos, comprimidos o soluciones concentradas de monofosfatos, difosfatos o polifosfatos de sodio, de potasio o incluso de amonio y, en particular, tripolifosfato de sodio (STPP). Estos fosfatos tienen calidad técnica y pueden utilizarse, entre otros, en el campo de los detergentes, del tratamiento de superficies metálicas y de la formulación de abono líquido, por ejemplo.

[0019] El DCP puro obtenido es un producto que se puede aprovechar, por ejemplo, en la alimentación animal.

[0020] En las reivindicaciones adjuntas, se indican otros modos de realización ventajosos del procedimiento según la invención.

45 **[0021]** A continuación, se describe la invención de manera más detallada con la ayuda de ejemplos de realización no limitativos.

Ejemplo 1

[0022] Se puede planear un modo de realización de la invención en una instalación tal como se ilustra en la única figura adjunta.

[0023] Un mineral de fosfato (100 g) se alimenta en 1 en un reactor 2 en el que se introduce en 4 un líquido de ataque que contiene iones fosfatos, tal como H_3PO_4 bruto (190 g) (llamado también WPPA).

5 **[0024]** El mineral de fosfato, preferentemente, se muele y presenta, de forma ventajosa, un contenido de P_2O_5 del orden de 28-30 % en peso, mientras que el ácido fosfórico bruto presenta un contenido de P_2O_5 del orden de 30-40 % en peso.

[0025] Las condiciones de digestión se establecen con el fin de evitar cualquier precipitación de fosfato de calcio.

10 **[0026]** La digestión se lleva a cabo, de forma ventajosa, a temperatura y a presión ambiente. Obviamente, se puede prever una temperatura más elevada, de hasta incluso 80 °C, por ejemplo.

[0027] Después de la formación de una composición pastosa que presenta un contenido de P_2O_5 de un 30-35 % en peso, se introduce progresivamente en el reactor 2, en 3, agua (190 g).

[0028] Un conducto 5 permite evacuar gas CO_2 (5 g) por la punta del reactor.

15 **[0029]** Después de la digestión en el primer reactor 2, la pulpa formada se transfiere mediante el conducto 6 en un dispositivo de decantación-filtración 7 en el que tiene lugar una separación entre una fase líquida (380 g) evacuada por el conducto 8 y una fase sólida que se somete, en el dispositivo de lavado 9, a un lavado con agua (190 g) introducido en 10.

20 **[0030]** En el dispositivo de decantación-filtración 7 el pH es, en particular, de 2-3. A este pH elevado, la mayoría de los materiales que forman las impurezas precipitan con excepción del calcio, que sigue en la solución acuosa en forma de dihidrogenofosfato de calcio (MCP). El agua de lavado (190 g) de la torta de filtración se evacua del dispositivo de lavado 9 por el conducto 11 y puede, eventualmente, reciclarse en el agua alimentada en 3 en el reactor 2. Las impurezas (100 g) se evacuan en 12 en forma de un concentrado sólido.

[0031] La solución de MCP (380 g) se transfiere por el conducto 8 a un dispositivo de precipitación 13, en el que se introduce, en 14, una base fuerte (47 g), por ejemplo, carbonato de sodio Na_2CO_3 .

25 **[0032]** El aumento brusco del pH, con un valor de 4,5 a 7, preferentemente de 5 a 6,5, de forma ventajosa de 6, tiene por efecto una precipitación de monohidrogenofosfato de calcio insoluble (DCP) en el agua, una liberación de CO_2 (19 g) en 15, y un desplazamiento de los iones Ca^{++} por iones Na^+ en la solución acuosa. La suspensión obtenida se dirige por el conducto 16 a un dispositivo de filtración 17. Una torta de filtración formada por DCP (150 g) se evacua en 18 y el filtrado obtenido en 19 (258 g) contiene, en solución, fosfatos de Na puros, por ejemplo, en una proporción molar Na_2HPO_4/NaH_2PO_4 de 2/1. Esta solución presenta una proporción molar Na/P de 5/3 (Na/P = 1,67).

30

35 **[0033]** En lugar de utilizar una pulpa que resulte de un ataque fosfórico de mineral de fosfato, también se puede planear diluir en agua un abono simple (TSP) disponible en el mercado. A tal fin, se introduce este abono en 20 en una cuba 21 en la que se admite agua en 22. Las condiciones se respetan para que el TSP se disuelva mientras que las impurezas que contiene, habitualmente, se quedan en forma de partículas sólidas en suspensión. Esta suspensión puede, por lo tanto, alimentarse en el dispositivo de decantación-filtración 7 y someterse al mismo tratamiento que se describe anteriormente.

40 **[0034]** Debe observarse que la presente invención no se limita, de ninguna manera, a los modos de realización descritos anteriormente y que puede modificarse en el marco de las reivindicaciones adjuntas.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de preparación de fosfatos de bases fuertes, que comprende
- una formación de una pulpa compuesta por una fase acuosa que contiene fosfato de calcio soluble en agua en forma de iones calcio y de iones fosfato, y por una fase sólida que contiene impurezas,
 - una separación entre dicha fase líquida y dicha fase sólida,
 - en la fase líquida procedente de dicha separación, un desplazamiento de los iones calcio mediante iones de una base fuerte, con la formación de una solución acuosa de fosfato(s) de dicha base fuerte y la precipitación de un fosfato de calcio insoluble en agua, y
 - un aislamiento del fosfato de calcio precipitado a partir de la solución acuosa de fosfato(s) de base fuerte,
- 5
- 10 **caracterizado por que** la etapa de formación de dicha pulpa comprende
- una mezcla de mineral de fosfato y de ácido fosfórico de ataque, con el fin de obtener una composición pastosa de superfosfato triple (TSP), y
 - una adición de agua a la composición de TSP obtenida.
- 15
2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado por que** dicha etapa de formación comprende un secado de la composición de TSP y eventualmente su almacenamiento, entre la etapa anteriormente mencionada de mezcla y la de adición de agua.
- 20
3. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 y 2, **caracterizado por que** el ácido fosfórico de ataque presenta un contenido de P_2O_5 comprendido entre un 30 % y un 50 % en peso, preferentemente entre un 35 y un 40 % en peso.
- 25
4. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado por que** la pulpa de la etapa de formación presenta un pH de 1,2 a 3,2, preferentemente de 2 a 3, de forma ventajosa de 2,5.
- 30
5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado por que**, en dicha pulpa, la proporción molar Ca/P es del orden de 0,4 a 0,6, preferentemente de 0,45.
- 35
6. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado por que** tiene lugar a temperatura y a presión ambiente.
- 40
7. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado por que** dichos iones de base fuerte son iones sodio, potasio y/o amonio.
- 45
8. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado por que** el fosfato soluble en agua está en forma de dihidrogenofosfato de calcio (MCP) y **por que** el fosfato de calcio insoluble en agua está en forma de monohidrogenofosfato de calcio (DCP).
- 50
9. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado por que**, durante el desplazamiento en la fase líquida procedente de dicha separación, esta presenta un pH de 4,5 a 7, preferentemente de 5 a 6,5, de forma ventajosa de 6.
- 55
10. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado por que**, para obtener dicho desplazamiento, se añade en la fase líquida procedente de dicha separación Na_2CO_3 y/o NaOH en una cantidad tal que la proporción molar Na/P es del orden de 1 a 3, preferentemente del orden de 1,67.
11. Procedimiento según la reivindicación 10, **caracterizado por que** la solución acuosa de base fuerte presenta una proporción molar entre monohidrogenofosfato de sodio y dihidrogenofosfato de sodio del orden de 2/1.
12. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, **caracterizado por que** el ácido fosfórico de ataque es ácido fosfórico denominado WPPA.

