



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



① Número de publicación: **2 283 207**

② Número de solicitud: 200550055

⑤ Int. Cl.:
C01B 25/238 (2006.01)
C22B 3/00 (2006.01)

⑫

SOLICITUD DE PATENTE

A1

② Fecha de presentación: **13.03.2003**

④ Fecha de publicación de la solicitud: **16.10.2007**

④ Fecha de publicación del folleto de la solicitud:
16.10.2007

⑦ Solicitante/s: **CYTEC TECHNOLOGY Corp.**
300 Delaware Avenue
Wilmington, Delaware 19801, US

⑦ Inventor/es: **Nagaraj, D.R. y**
Merred, Djemal

⑦ Agente:
Gómez-Acebo y Duque de Estrada, Ignacio

⑤ Título: **Procedimiento para retirar impurezas metálicas del ácido fosfórico obtenido mediante proceso húmedo y composiciones del mismo.**

⑤ Resumen:

Procedimiento para retirar impurezas metálicas del ácido fosfórico obtenido mediante proceso húmedo y composiciones del mismo.

El procedimiento y las composiciones de la presente invención retiran los iones de metales pesados, tales como iones de cadmio, cobre, plomo, níquel, arsénico, manganeso y mercurio del ácido fosfórico obtenido mediante proceso húmedo al proporcionar un sencillo procedimiento de una etapa que usa cantidades relativamente pequeñas de reactivo. El procedimiento implica el tratamiento del ácido bruto antes de la filtración en yeso o el ácido filtrado con una composición de agentes precipitantes orgánicos, la precipitación de metales tales como cobre, cadmio, níquel, mercurio, cinc, y la separación del precipitado mediante filtración o flotación, para producir ácido fosfórico con niveles reducidos de los metales. Las composiciones de la presente invención incluyen un ácido diorgano-ditiofosfónico (o sales de metal alcalino o de amoníaco del mismo), un primer ácido ditiofosfónico (o sales de metal alcalino o de amoníaco del mismo) con restos alquilarilo o aralquilo, y, opcionalmente, un segundo ácido diarilditiofosfónico (o sales de metal alcalino o de amoníaco del mismo).

ES 2 283 207 A1

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para retirar impurezas metálicas del ácido fosfórico obtenido mediante proceso húmedo y composiciones del mismo.

5

Campo de la invención

Esta invención se refiere a un procedimiento y composiciones para retirar iones de metales pesados, tales como de cobre, cadmio, níquel, mercurio, cinc, arsénico, manganeso y combinaciones de los mismos, de disoluciones portadoras ácidas obtenidas mediante proceso húmedo y, más particularmente, a un procedimiento y composiciones para retirar estos iones de metal pesado del ácido fosfórico obtenido mediante proceso húmedo.

10

Antecedentes de la invención

La producción de ácido fosfórico es bien conocida en la técnica. Típicamente, el ácido fosfórico se produce mediante el tratamiento de roca de fosfato o de minerales que lo contienen, tales como apatita, con ácido sulfúrico a temperaturas elevadas, por ejemplo a 60-80°C, en un reactor. La pasta resultante de ácido fosfórico bruto y sólidos de yeso se filtra a continuación para retirar el yeso. El ácido filtrado se concentra después sucesivamente y se vende como ácido para aplicaciones industriales o se convierte en fertilizante. Durante la producción del ácido, ciertas impurezas metálicas que puede incluir iones de metales pesados tales como cadmio, cobre, plomo y mercurio, están presentes como minerales en la roca de fosfato y se disuelven en el ácido fosfórico. Algunas de estas impurezas metálicas se consideran inaceptables por encima de un cierto nivel, según la aplicación, por su toxicidad y, por tanto, deben retirarse por completo o sus niveles deben reducirse de un modo significativo. A lo largo de los años se han desarrollado muchos procedimientos para su retirada. Además, cuando es factible, estos iones también se recuperan del ácido fosfórico por su valor económico.

15

20

25

Los procedimientos conocidos en la técnica para la retirada parcial de estos metales pesados del ácido fosfórico incluyen extracción de disolvente, flotación iónica, precipitación de iones metálicos por aglutinación, adsorción, precipitación por medio de sulfuro de hidrógeno, e intercambio iónico.

30

La memoria descriptiva de la patente japonesa JP-PS n° 72575115 y la solicitud de patente europea n° 0023195 instruyen acerca de un procedimiento para retirar el cadmio metálico pesado por medio de precipitación usando gas de sulfuro de hidrógeno. Se deben usar un equipo y unas condiciones sofisticadas, tales como presión elevada o un mayor pH, ya que el sulfuro de cadmio precipitado es soluble en ácido fosfórico y el ácido debe liberarse sucesivamente del gas, lo que lo convierte en un procedimiento muy caro y difícil de poner en práctica.

35

También se ha sugerido la extracción del disolvente para la retirada de cadmio del ácido fosfórico. Un ejemplo típico de este procedimiento se ilustra en el documento DE-A-3.218.599. De acuerdo con este procedimiento, el disolvente consiste en un haluro de amino que extrae la mayor parte del cadmio presente en el ácido. Sin embargo, este procedimiento presenta varias desventajas, tales como dificultad en la recuperación del disolvente, escasa aplicabilidad al ácido fosfórico de concentración elevada (por encima del P₂O₅ al 45%) y los elevados costes del disolvente de extracción y la operación.

40

Bierman y col. (documento US 4.511.541) describen otro procedimiento para la recuperación selectiva de cadmio, molibdeno, cinc, níquel y otros valores metálicos del ácido fosfórico obtenido mediante proceso húmedo y otras disoluciones portadoras ácidas a ligeramente básicas. En el procedimiento de Bierman y col., la disolución que porta el metal se pone en contacto con un extractante de organofosfina para precipitar los valores metálicos para la posterior separación de la disolución. Las dificultades asociadas con este procedimiento son el resultado del hecho de que los iones metálicos ya están contenidos en forma de complejo en el ácido fosfórico obtenido mediante proceso húmedo. Asimismo, el reactivo de extracción se disuelve en un disolvente orgánico desde el cual se tiene que separar tras la etapa de extracción. Este procedimiento de extracción del disolvente de retirada de los metales precipitados convierte al procedimiento global en un procedimiento muy caro y está restringido a su uso sólo para el ácido fosfórico filtrado o previamente purificado. La separación de fases y la formación bruta son dos problemas importantes adicionales.

50

55

También se han evaluado procedimientos de intercambio iónico para la retirada del cadmio y otros metales del ácido fosfórico, pero sólo se ha descubierto que retiran aproximadamente el 50% del cadmio presente el mismo. Asimismo, estos tipos de procedimientos son bastantes costosos considerando la inversión de capital y los costes del reactivo.

60

El documento US 4.452.768 (Gradl y col.) instruye acerca del uso del éster de dialquilo del ácido ditioposfórico para precipitar el cadmio del ácido fosfórico obtenido mediante proceso húmedo, seguido por la adsorción del precipitado resultante que contiene cadmio en un adsorbente sólido, tal como carbono activo o un aluminiosilicato. Este procedimiento presenta dos desventajas fundamentales. (1) requiere dosificaciones muy elevadas del éster de ácido ditioposfórico (véanse los Ejemplos en Gradl y col., en los que las dosificaciones requeridas de reactivos están en el intervalo de 2-4 kg por 1000 kg de ácido fosfórico tratado); y (2) el adsorbente tiene que regenerarse mediante raspado, usando, por ejemplo, ácido clorhídrico concentrado, lo que lo convierte en costoso y poco atractivo.

65

En el documento US 4.503.016 concedido a Schimmel y col. se describe otro procedimiento para la extracción líquido-líquido de metales pesados del ácido fosfórico, que prevé la extracción de los metales pesados del ácido fosfórico por medio de una disolución de un éster de dialquilo de ácido ditiofosfórico. Una desventaja encontrada en este procedimiento reside en la necesidad de usar ácido fosfórico que se ha liberado de contaminantes orgánicos que forman emulsiones, es decir previamente purificado. La extracción líquido-líquido se vuelve además problemática por el hecho de que la separación de fases sólo se produce de un modo muy reticente y de que el éster de ácido ditiofosfórico emulsionado o disuelto es propenso a su retirada junto con ácido fosfórico separado, por lo que en general es necesario que este último esté sujeto a un tratamiento posterior complementario, es decir a raspado o a otros procedimientos (como se describe en la solicitud de patente europea n° 0016264).

La solicitud de patente europea 0333 489 B1 describe un procedimiento para usar de forma simultánea ditiofosfinato de dialquilo, un agente reductor y un adsorbente (bien presente de forma inherente o añadido a la disolución) como precipitante para retirar el cadmio del ácido fosfórico. Este procedimiento también presenta sus desventajas, tales como requerimientos de dosificaciones elevadas de reactivo, la necesidad de usar un agente reductor (tal como polvo de hierro, polvo de aluminio, hidrazina, fósforo rojo, etc.) y un adsorbente (tal como sulfato de calcio, carbono activo y aluminosilicatos), todos los cuales se añaden al coste. Además, la eficiencia de la retirada del cadmio no es satisfactoria comercialmente.

Está claro que los procedimientos de la técnica anterior presentan muchas desventajas, incluida la necesidad de usar dosificaciones elevadas de agentes precipitantes y, por tanto, elevados costes de tratamiento; el uso de un capital intenso y un equipo sofisticado; la dificultad de funcionamiento en la práctica; la ausencia de aplicabilidad de ciertos procedimientos a todos los grados de ácido fosfórico; la dificultad en la separación de fases y el uso de reactivos adicionales tales como absorbentes o agentes reductores que se añaden de forma significativa al coste global del tratamiento y que pueden tener efectos perjudiciales en las operaciones posteriores. En consecuencia, ha habido una necesidad de un abordaje mejor a la retirada de metales pesados del ácido fosfórico y otras disoluciones portadoras ligeramente ácidas que supere las desventajas mencionadas anteriormente.

Resumen de la invención

El procedimiento y las composiciones de la presente invención para retirar iones de metales pesados, tal como iones de cadmio, cobre, plomo, níquel, arsénico, manganeso y mercurio de ácido fosfórico obtenido mediante proceso húmedo supera las desventajas asociadas con la técnica anterior al proporcionar un sencillo procedimiento de una única etapa que usa cantidades relativamente pequeñas de reactivo. El procedimiento implica tratar el ácido bruto antes de la filtración en yeso o el ácido filtrado con una composición orgánica de agente precipitante, precipitar metales tales como cobre, cadmio, níquel, mercurio, cinc y separar el precipitado mediante filtración o flotación, para producir ácido fosfórico con niveles reducidos de dichos metales. Las composiciones de la presente invención están compuestas por un ácido diorganoditiofosfínico (o sales de metal alcalino o de amoníaco del mismo), un primer ácido ditiofosfórico (o sales de metal alcalino o de amoníaco del mismo) con restos alquilo o alquilarilo o aralquilo, preferentemente derivados de un alcohol secundario y opcionalmente un segundo ácido diarilditiofosfórico (o sales de metal alcalino o de amoníaco del mismo).

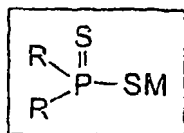
Las composiciones y el procedimiento según la presente invención proporcionan una inesperada eficiencia del rendimiento sinérgico de retirada de metales en comparación con los componentes individuales usados por ellos mismos. Dado que las dosificaciones usadas para las composiciones y el procedimiento de acuerdo con la presente invención son muy inferiores a las requeridas para los componentes individuales cuando se usan solos, las composiciones son mucho más seguras de usar y tienen unos efectos posteriores reducidos significativamente en la planta de ácido fosfórico. Además, las composiciones de la presente invención funcionan bien en un amplio intervalo de temperaturas y permanecen líquidas en la fase de ácido fosfórico, lo que permite una dispersión eficaz en ácido y una captura eficaz de los metales, los compuestos precipitados de reactivo metálico se pueden filtrar de un modo muy eficaz, ningún compuesto metálico se libera otra vez en el ácido fosfórico filtrado durante el lavado de la torta del filtro de yeso (precipitados estables), los precipitados formados son fáciles de filtrar incluso en ausencia de yeso y no se requieren reactivos adicionales tales como un agente reductor o un agente adsorbente para la retirada eficaz del metal. La presente composición es hidrosoluble y, por tanto, se puede usar con mayor facilidad y flexibilidad como disoluciones en agua de cualquier fuerza deseada para la retirada de metales de elevada eficacia.

Descripción detallada de la invención

El procedimiento de la presente invención prevé la retirada o recuperación de las impurezas metálicas del ácido fosfórico obtenido mediante proceso húmedo mediante el uso de composiciones precipitantes de metales según la presente invención. El presente procedimiento comprende tratar el ácido bruto antes de la filtración en yeso o el ácido filtrado con una cantidad desde aproximadamente 0,1 a aproximadamente 5,0 Kg por tonelada de ácido fosfórico, de una composición orgánica de agente precipitante que comprende un ácido diorganoditiofosfínico (o sales del mismo de metales alcalinos o amoníaco) en una cantidad de desde aproximadamente 20 a aproximadamente 70% y preferentemente de aproximadamente 30 a aproximadamente 40% en peso del total y un primer ácido diorganoditiofosfórico (o sales del mismo de metales alcalino o de amoníaco) en una cantidad de desde aproximadamente 30 a aproximadamente 80% y preferentemente desde aproximadamente 50 a aproximadamente 60% en peso del total. Opcionalmente, la presente composición comprende un segundo ácido diorganoditiofosfórico (o sales del mismo de metales alcalino o

de amoníaco), siendo la cantidad el resto del total del 100% después de restar las cantidades del ácido diorganoditiofosfínico y el primer ácido diorganoditiofosfórico. Se dejan precipitar los metales presentes en el ácido fosfórico, tales como, por ejemplo, cobre, cadmio, níquel, mercurio, cinc, arsénico y manganeso, y el precipitado se separa del ácido fosfórico mediante cualquier procedimiento de separación conocido en la técnica. Entre los procedimientos de separación preferidos se incluyen, aunque no se limitan a, filtración o flotación. De este modo se produce ácido fosfórico con niveles reducidos de metales pesados.

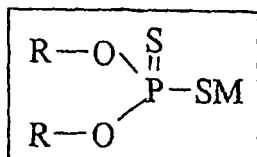
Mediante la estructura I se representa un ácido diorganoditiofosfínico preferido (o sales del mismo de metales alcalino o de amoníaco) para su uso en la presente invención



Estructura I

en la que R = grupo hidrocarburo de cadena lineal o ramificada tal como alquilo, arilo, alquilarilo o aralquilo, que contiene 3-20 átomos de carbono y M = H o un metal alcalino o amoníaco. Entre los ejemplos preferidos de los grupos hidrocarburo en el ácido diorganoditiofosfínico (o sales del mismo de metal alcalino o de amoníaco) se incluyen, aunque no se limitan a, alquilo, cicloalquilo, alquilarilo, aralquilo lineal o ramificado de 3-20 átomos de carbono. Más preferentemente, entre los grupos hidrocarburo adecuados se incluyen, aunque no se limitan a, ciclohexilo, isopropilo, isobutilo, n-propilo, octilo, hexilo, feniletilo y 2,4,4-trimetilpentilo. En una forma de realización preferida, el ácido diorganoditiofosfínico (o sal del mismo) usado en la presente invención es ditiofosfinato de diisobutilo.

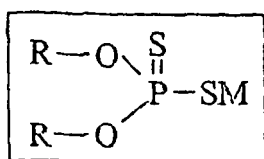
Un primer ácido diorganoditiofosfórico preferido para su uso en la presente invención se representa mediante la estructura II



Estructura II

en la que R = grupo hidrocarburo lineal o ramificado tal como alquilo, alquilarilo o aralquilo, que contiene 5-20 átomos de carbono y M = H o un metal alcalino o amoníaco. Preferentemente, el primer ácido ditiofosfórico deriva de un alcohol secundario. Entre los grupos hidrocarburo adecuados en el primer ácido diorganoditiofosfórico (o sales del mismo) se incluyen, aunque no se limitan a, alquilo, cicloalquilo, alquilarilo, aralquilo lineal o ramificado de 5-20 átomos de carbono. Más preferentemente, los grupos hidrocarburo incluyen, aunque no se limitan a, 4-metil-2-pentilo y 3-metil-2-pentilo. En una forma de realización preferida, el primer ácido diorganoditiofosfórico (o sal del mismo) usado en la presente invención es ditiofosfato de di(4-metil-2-pentilo).

Mediante la estructura III se representa un segundo ácido diorganoditiofosfórico para su uso en la presente invención



Estructura III

en la que R = grupo hidrocarburo de cadena lineal o ramificada tal como alquilarilo o aralquilo, que contiene 6-20 átomos de carbono y M = H o un metal alcalino o amoniaco. En una forma de realización preferida, el segundo ácido ditioposfórico deriva de un alcohol primario y contiene un anillo de benceno. Entre los ejemplos de los grupos hidrocarburo en el segundo ácido diorganoditioposfórico (o sales del mismo) se incluyen, aunque no se limitan a, alquilarilo o aralquilo lineal o ramificado de 6-20 átomos de carbono. En una forma de realización preferida, entre los grupos hidrocarburo se incluyen, aunque no se limitan a, dicresilo, dinonilfenilo y difeniletilo. En una forma de realización preferida, el segundo ácido diorganoditioposfórico (o sal del mismo) usado en la presente invención es ditioposfato de dicresilo.

Las composiciones precipitantes de metal descritas en la presente memoria descriptiva pueden usarse opcionalmente junto con otros reactivos conocidos en la técnica, incluyendo por ejemplo, aunque no se limitan a, un agente reductor y/o un adsorbente. Los agentes reductores adecuados para usar incluyen, aunque no se limitan a, polvo de hierro, polvo de aluminio, hidrazina y otros agentes reductores conocidos en la técnica. De igual forma, con la presente invención se puede usar opcionalmente cualquier adsorbente adecuado, adsorbentes adecuados incluyen, aunque no se limitan a, aluminosilicatos (por ejemplo zeolitas), yeso, carbón activado y otros adsorbentes conocidos en la técnica.

Las composiciones de agente precipitante de metales y el procedimiento de la presente invención se pueden usar en un amplio intervalo de temperaturas, por ejemplo a cualquier temperatura en el intervalo de aproximadamente 10 a aproximadamente 85°C y preferentemente en el intervalo de aproximadamente 50 a aproximadamente 80°C. Preferentemente, los tiempos de tratamiento para poner en contacto las composiciones con el ácido fosfórico deberían ser de aproximadamente 5 segundos a aproximadamente 60 minutos; sin embargo, en los casos en los que los agentes precipitan los metales muy rápido, los tiempos de tratamiento preferidos son de aproximadamente 5 segundos a aproximadamente 5 minutos. En formas de realización de la presente invención los tiempos de tratamiento son desde aproximadamente 10 segundos a aproximadamente 60 segundos.

La dosificación de las composiciones de la presente invención y la eficacia de la retirada de los diversos metales dependerá de la cantidad de impurezas metálicas presente en el ácido fosfórico. En general, cuanto mayor sea el número de metales presentes y mayores sean sus concentraciones, mayor será la dosificación global de la composición. Los expertos en la técnica serán capaces de establecer con facilidad la dosificación óptima requerida. En general, las dosificaciones pueden estar en el intervalo de concentraciones de 1-5 molar en función de cada ión metálico que se ha de retirar.

El ácido fosfórico usado en la presente invención puede ser el ácido bruto tras la digestión con sólidos de yeso o el ácido fosfórico filtrado de cualquier concentración, o ácido débil generado durante el lavado de la torta de filtración del yeso. Típicamente, la concentración del ácido bruto es P₂O₅ al 25-32%, el ácido débil es 3-15% y el ácido filtrado es 28-52%.

Las composiciones de la presente invención se pueden añadir al ácido fosfórico todas ellas en una etapa o se pueden añadir en varias etapas, dependiendo de la situación y la eficacia de retirada de metales que se pueda conseguir. Dado que las composiciones son completamente hidrosolubles, se pueden añadir de forma conveniente al ácido fosfórico en forma de disoluciones acuosas de cualquier fuerza para facilitar la dispersión del reactivo en el ácido fosfórico o suspensiones. Típicamente, las fuerzas de la disolución variarán de aproximadamente 1 a aproximadamente 100%, preferentemente de aproximadamente 2 a aproximadamente 50%, y más preferentemente de aproximadamente 5 a aproximadamente 20%. En una forma de realización preferida de la presente invención, la composición se introduce como una disolución diluida, por ejemplo como una disolución al 5-10%. La disolución diluida se puede dispersar mejor en el ácido fosfórico o la suspensión, lo que aumenta la captura de metales.

Los metales precipitados se pueden retirar del ácido fosfórico o la suspensión mediante cualquiera de los procedimientos descritos en la técnica. Estos procedimientos incluyen, aunque no se limitan a, filtración, flotación del precipitado, flotación en caldo, extracción líquido-líquido y extracción del disolvente.

Los siguientes ejemplos ilustran la invención, que naturalmente no está limitada a ellos.

Ejemplos

El procedimiento general usado en todos los ejemplos es el siguiente. Se trata una cantidad de 500-1000 gramos de suspensión de ácido fosfórico bruto que contiene 21 ppm de cadmio, en agitación en un recipiente reactor, con las composiciones descritas en la presente memoria descriptiva a diferentes dosificaciones y fuerzas de disolución, a una temperatura en el intervalo de 60-80°C durante diversos intervalos de tiempo (5 segundos a 2 horas). Las muestras del ácido tratado se toman a diferentes intervalos de tiempo, se filtran y se analizan para determinar el contenido metálico residual. El porcentaje de retirada de cadmio se calcula en función del análisis de los metales del ácido filtrado.

ES 2 283 207 A1

Ejemplos A-F y 1-15

Se sigue el procedimiento general esbozado anteriormente. Los reactivos se usan como disoluciones al 5 o al 10%. Los resultados por porcentaje de retirada de cadmio durante los 30 segundos iniciales de tiempo de tratamiento para las composiciones de la presente invención se comparan en la Tabla 1 con los de los componentes individuales y las composiciones de la técnica anterior. No se añade ningún otro reactivo, tal como un agente reductor o un adsorbente.

TABLA I

Ejemplos	Composición	Dosificación mg/l P ₂ O ₄	Dosificación, mg/t P ₂ O ₄	% de retirada de Cd
Invención, A B C	Mezcla de ditiofosfato de di(4-metil-2-pentilo) y ditiofosfinato de diisobutilo, proporción 59/41	123	0,875	65
		140	1	65
		175	1,25	80
Invención, D E	Mezcla de ditiofosfato de di(4-metil-2-pentilo),	118	0,84	90
		147	1,05	85

ES 2 283 207 A1

F	ditiofosfinato de diisobutilo y ditiofosfato de dicresilo, proporción 60/35/5	235	1,68	90
Control 1	Ditiofosfato de di(4-metil-2-pentilo)	245	1,75	65
Control 2	Ditiofosfato de dicresilo	350	2,5	45
Control 3	Ditiofosfinato de diisobutilo	175 245	1,25 1,75	50 55
Control 4	Ditiofosfato de di(2-etilhexilo)	350	2,5	50
Control 5	Ditiofosfato de diisobutilo	350	2,5	10
Control 6	Ditiofosfato de di(sec-butilo)	350	2,5	55
Control 7	Ditiofosfato de dinonilfenilo	350	2,5	40
Control 8	Mezcla de ditiofosfato de dicresilo y ditiofosfinato de diisobutilo, proporción 39/61	175	1,25	55
Control 9	Mezcla de ditiofosfato de di(2-etilhexilo) y ditiofosfinato de diisobutilo, proporción	175	1,25	55

ES 2 283 207 A1

	50/50				
5	Control 10	Mezcla de ditiofosfato de dinonilfenilo y ditiofosfinato de diisobutilo, proporción 59/41	175	1,25	45
10					
15	Control 11	Mezcla de ditiofosfato de di(sec-butilo) y ditiofosfinato de diisobutilo, proporción 59/41	175	1,25	50
20					
25					
30	Control 12	Mezcla de ditiofosfato de diisobutilo y ditiofosfinato de diisobutilo, proporción 70/30	245	1,25	50
35					
40	Control 13	Mezcla de ditiofosfato de diisobutilo y ditiofosfinato de diisobutilo, proporción 50/50	245	1,75	55
45					
50					
55	Control 14	Mezcla de ditiofosfato de diisobutilo y ditiofosfinato de diisobutilo, proporción 40/60	175	1,25	55
60					
65					

Control 15	ditiofosfato de diisobutilo y ditiofosfinato de diisobutilo, proporción 30/70	245	1,75	60
------------	---	-----	------	----

5

10

15

Los resultados de la Tabla I demuestran que con las composiciones de la presente invención la retirada de cadmio se ve significativamente aumentada a dosificaciones reducidas en comparación con las dosificaciones requeridas para los componentes individuales. Por ejemplo, en las pruebas A-C, la mezcla de ditiofosfato de di(4-metil-2-pentilo) y ditiofosfinato de diisobutilo, en la proporción de 59/41, da una retirada de cadmio en la cantidad del 65-80% a dosificaciones en el intervalo de 123-175 mg/litro de suspensión de ácido fosfórico y se consigue una retirada de cadmio del 80% a dosificaciones de 175 mg/l. Incluso a la dosificación más baja de 123 mg/l, la retirada de cadmio es del 65%, lo que muestra poco rendimiento a dosificaciones iguales o incluso mayores. Por ejemplo, el ditiofosfato de di(4-metil-2-pentilo) solo retira un 65% de cadmio a una dosificación de 245 mg/l que es el doble de la dosificación usada para el Ejemplo A a la misma eficacia de retirada de cadmio y el ditiofosfinato de diisobutilo sólo el 50-55% de cadmio a dosificaciones de 175 y 245 mg/l.

20

25

De igual forma, en los ejemplos D-F, la mezcla de ditiofosfato de di(4-metil-2-pentilo), ditiofosfinato de diisobutilo y ditiofosfato de dicresilo, a la proporción de 60/35/5 retira el 85-90% de cadmio en el intervalo de dosificaciones de 118-235 mg/l. Incluso a la dosificación más baja de 118 mg/l, la retirada de cadmio es del 90%. No sólo el requerimiento de la dosificación para esta mezcla ternaria es bajo, sino que la eficacia de al retirada de cadmio se ha observado que es la más elevada. El ditiofosfato de dicresilo solo retira un 45% de cadmio a una dosificación de 350 mg/l, que es tres veces la dosificación usada en el Ejemplo D.

30

35

Se prueba una serie de otros agentes precipitantes individuales y sus mezclas con ditiofosfinato (véase la Tabla I), pero ninguno de ellos proporciona una eficacia en la retirada de cadmio mejor del 65%, incluso a la dosificación elevada de 350 mg/l. Las eficacias de retirada para otros metales tales como, por ejemplo, cobre y mercurio son similares, o mejores, a las notificadas para el cadmio, dependiendo del tipo de metal.

40

45

50

55

60

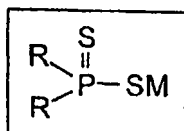
65

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para retirar iones de metales pesados del ácido fosfórico obtenido mediante proceso húmedo, que comprende las etapas de:

a) poner en contacto el ácido fosfórico bruto obtenido mediante proceso húmedo con de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 5,0 kg por tonelada de ácido fosfórico de una composición de agente precipitante, compuesta dicha composición de agente precipitante por:

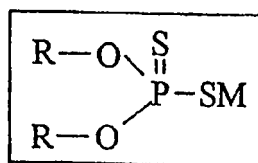
1) de aproximadamente 20 a aproximadamente 70% en peso de la composición de un ácido diorganoditiofosfínico o la sal del mismo de metal alcalino o de amoniaco representado por la estructura I



Estructura I

en la que R = grupo hidrocarburo alquilo, arilo, alquilarilo o aralquilo lineal o ramificado que contiene 3-20 átomos de carbono y M = H, un metal alcalino o amoniaco, y

2) de 30 a aproximadamente 80% en peso de la composición de un primer ácido diorganoditiofosfórico o la sal del mismo de metal alcalino o de amoniaco representado por la estructura II



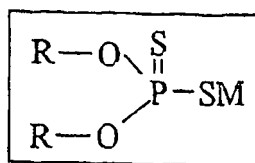
Estructura II

en la que R = grupo hidrocarburo alquilo, alquilarilo o aralquilo lineal o ramificado que contiene 5-20 átomos de carbono y M = H, un metal alcalino o amoniaco;

b) dejar precipitar los metales pesados presentes en el ácido fosfórico obtenido mediante proceso húmedo; y

c) separar los metales pesados precipitados del ácido fosfórico mediante filtración o flotación para producir ácido fosfórico con niveles reducidos de dichos metales pesados.

2. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que dicha composición comprende además un segundo ácido diorganoditiofosfórico o la sal del mismo de metal alcalino o de amoniaco en una cantidad que es el resto del 100% después de restar la cantidad de las estructuras I y II presente en la composición, estando dicho segundo ácido diorganoditiofosfórico representado por la estructura III



Estructura III

en la que R = grupo hidrocarburo alquilarilo o aralquilo lineal o ramificado que contiene 6-20 átomos de carbono y M = H, un metal alcalino o amoniaco.

3. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que R en la estructura I se selecciona del grupo constituido por ciclohexilo, isopropilo, isobutilo, n-propilo, octilo, hexilo, feniletilo y 2,4,4-trimetilpentilo.

ES 2 283 207 A1

4. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que R en la estructura II se selecciona del grupo constituido por 4-metil-2-pentilo y 3-metil-2-pentilo.

5 5. El procedimiento según la reivindicación 2, en el que R en la estructura III se selecciona del grupo constituido por dicresilo, dinonilfenilo y difeniletilo.

6. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que el primer ácido ditioposfórico deriva de un alcohol secundario.

10 7. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que los iones de metales pesados se seleccionan del grupo constituido por cobre, cadmio, níquel, mercurio, cinc, arsénico, manganeso y combinaciones de los mismos.

8. El procedimiento según la reivindicación 1, que además comprende la etapa de filtrar el ácido fosfórico obtenido mediante proceso húmedo antes de ponerlo en contacto con la composición de agente precipitante.

15 9. El procedimiento según la reivindicación 2, en el que el ácido ditioposfórico deriva de un alcohol primario y contiene un anillo de benceno.

20 10. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que el ácido fosfórico obtenido mediante proceso húmedo bruto se pone en contacto con la composición de agente precipitante durante un periodo de tiempo de aproximadamente 5 segundos a aproximadamente 60 minutos.

25 11. El procedimiento según la reivindicación 10, en el que el periodo de tiempo es de aproximadamente 5 segundos a aproximadamente 5 minutos.

12. El procedimiento según la reivindicación 11, en el que el periodo de tiempo es de aproximadamente 10 segundos a aproximadamente 60 segundos.

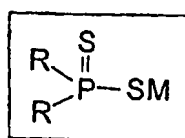
30 13. El procedimiento según la reivindicación 1, llevado a cabo a una temperatura que es de aproximadamente 10 a aproximadamente 85°C.

14. El procedimiento según la reivindicación 13, llevado a cabo a una temperatura que es de aproximadamente 50 a aproximadamente 80°C.

35 15. Una composición para retirar iones de metales pesados de ácido fosfórico obtenido mediante proceso húmedo, que comprende:

de aproximadamente 20 a aproximadamente 70% en peso de un ácido diorganoditioposfínico o la sal del mismo de metal alcalino o de amoníaco representado por la estructura I

40



45

Estructura I

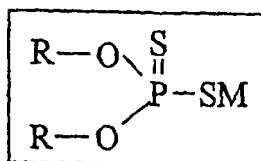
50

en la que R = grupo hidrocarburo alquilo, arilo, alquilarilo o aralquilo lineal o ramificado que contiene 3-20 átomos de carbono y M = H, un metal alcalino o amoníaco, y

55

de aproximadamente 30 a aproximadamente 80% en peso de un primer ácido diorganoditioposfórico o la sal del mismo de metal alcalino o de amoníaco representado por la estructura II

60



65

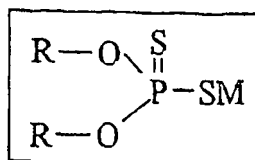
Estructura II

ES 2 283 207 A1

en la que R = grupo hidrocarburo alquilo, alquilarilo o aralquilo lineal o ramificado que contiene 5-20 átomos de carbono y M = H, un metal alcalino o amoniaco.

5 16. La composición según la reivindicación 15, que además comprende un segundo ácido diorganoditiofosfórico o la sal del mismo de metal alcalino o de amoniaco en una cantidad que es el resto del 100% en peso después de sustraer la cantidad de las estructuras I y II presentes en la composición, estando dicho segundo ácido diorganoditiofosfórico representado por la estructura III

10



15

Estructura III

20 en la que R = grupo hidrocarburo alquilarilo o aralquilo lineal o ramificado que contiene 6-20 átomos de carbono y M = H, un metal alcalino o amoniaco.

17. La composición según la reivindicación 1, en la que R en la estructura I se selecciona del grupo constituido por ciclohexilo, isopropilo, isobutilo, n-propilo, octilo, hexilo, feniletilo y 2,4,4-trimetilpentilo.

25 18. La composición según la reivindicación 17, en la que la estructura I es ditiofosfinato de diisobutilo.

19. La composición según la reivindicación 15, en la que R en la estructura II se selecciona del grupo constituido por 4-metil-2-pentilo y 3-metil-2-pentilo.

30 20. La composición según la reivindicación 19, en la que la estructura II es ditiofosfato de di(4-metil-2-pentilo).

21. La composición según la reivindicación 16, en la que la estructura III se selecciona del grupo constituido por dicresilo, dinonilfenilo y difeniletilo.

35 22. La composición según la reivindicación 21, en la que la estructura III es ditiofosfato de dicresilo.

40 23. La composición según la reivindicación 15, en la que el ácido diorganoditiofosfínico (o sales del mismo de metales alcalinos o de amoniaco) está presente en una cantidad que es de aproximadamente 30 a aproximadamente 40% en peso de la composición.

24. La composición según la reivindicación 15, en la que el primer ácido diorganoditiofosfórico (o sales del mismo de metales alcalinos o de amoniaco) está presente en una cantidad que es de aproximadamente 50 a aproximadamente 60% en peso de la composición.

45 25. La composición según la reivindicación 15, en la que el primer ácido ditiofosfórico deriva de un alcohol secundario.

50 26. La composición según la reivindicación 15, en la que el segundo ácido ditiofosfórico deriva de un alcohol primario y contiene un anillo de benceno.

55

60

65



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

① ES 2 283 207

② Nº de solicitud: 200550055

③ Fecha de presentación de la solicitud: **13.03.2003**

④ Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤ Int. Cl.: **C01B 25/238** (2006.01)
C22B 3/00 (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	ES 8401750 A1 (HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT) 12.01.1984, ejemplos 1-5; página 3, línea 26 - página 5, línea 14.	1-26
X	ES 8501356 A1 (HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT) 16.06.1983, página 5, línea 2 - página 6, línea 26; reivindicaciones 1-7.	1-26

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe
17.09.2007

Examinador
M. Cortés Duro

Página
1/1