

fosfórico concentrado, y que se concentran y evaporan en seguida las soluciones de los fosfatos. Estas evaporaciones imponen un consumo importante de combustible y deben efectuarse en aparatos costosos. Los gastos de manutención de estos aparatos son también considerables, porque el ácido fosfórico, lo mismo que la solución de los fosfatos ácidos, atacan el material caldeado con que se ponen en contacto. Por último, la concentración de las soluciones de los fosfatos va siempre acompañada de pérdidas más o menos considerables de amoniaco, a causa de su disociación.



También es sabido que en la fabricación del ácido fosfórico es asimismo difícil separar de la solución del ácido el precipitado de sulfatos de calcio, a causa especialmente de la forma pseudocoloide que adopta el precipitado. Para vencer esta dificultad, se recurre a artificios complicados y caros, que, con todo, no conducen siempre al fin que se busca.

El presente invento tiene por objeto un procedimiento sencillo y económico, por el cual se evitan tales inconvenientes. Según el invento, se ha acudido a un fosfato amoniacal que, a las temperaturas ordinarias, puede obtenerse en estado cristalino con cuatro moléculas de agua de cristalización, sin necesidad de concentración alguna. Los inventores se han preocupado de facilitar las filtraciones, actuando de modo que las substancias que se precipitan adopten una forma arenosa groseramente granulada; se han aprovechado del hecho de que el fosfato elegido por ellos toma de las aguas madres, en forma de agua de cristalización, una cantidad importante de agua, de suerte que el volumen así reducido de las aguas madres las per-

mite circular en las operaciones siguientes. Después de varias operaciones, se llega a un régimen de fases rigurosamente periódico. El producto tiene entonces una composición constante y determinada para un régimen dado; de uno a otro régimen, la composición del producto puede variar entre límites suficientemente amplios, como se comprenderá mejor por lo que sigue.

El fosfato escogido es el de sodio y de amonio o sal de fósforo $\text{Na H NH}^4 \text{PO}^4$, que hasta ahora no se ha producido artificialmente para usarse como abono. Y, sin embargo, para esta aplicación posee propiedades verdaderamente preciosas; es rico en elementos fertilizantes P^{2O^5} y N^2 ; su valor agrícola es notable, como puede preverse teniendo en cuenta su composición, y lo confirme el hecho de que el guano, que contiene precisamente fosfato de sosa y de amoniaco, está considerado como uno de los abonos mejores; su solubilidad en el agua es limitada, de modo que las plantas se lo asimilan, sin que las precipitaciones atmosféricas puedan arrebatárselo del terreno en que se esparce; finalmente, contra lo que sucede a otros fosfatos amoniacales, es perfectamente estable y no higroscópico.

El producto industrial compuesto de fosfatos de sodio y de amonio posee las mismas propiedades, pero puede contener también otras sales amoniacales, como se explicará más adelante, y se obtiene por el procedimiento basado en el presente invento. El producto industrial puede separarse de modo que dé una reacción ligeramente ácida, ligeramente alcalina o neutra; se presenta como un polvo granulado generalmente blancuzco, seco, que no se acumula en grumos aun apretándolo en la mano, pudiendo conservarse



sin alteración durante mucho tiempo en sacos o en montones; en el primer caso, no deteriora el tejido o papel de que los sacos están hechos.

Es sabido que para preparar fosfato de sodio y de amonio, que hasta ahora ha tenido corto número de aplicaciones fuera de su empleo como reactivo en los laboratorios de Química, se hace reaccionar el fosfato de sodio con el cloruro de amonio. Este método no convendría para obtener fosfato de sodio y de amonio destinado a servir como abono.

El procedimiento industrial con arreglo al presente invento se funda en las reacciones indicadas a continuación:

- a) $\text{NaCl} + 2 \text{NH}_3 + \text{H}_3\text{PO}_4 = \text{NaH}(\text{NH}_4)\text{PO}_4 + (\text{NH}_4)\text{Cl}$
b) $\text{NaNO}_3 + 2\text{NH}_3 + \text{H}_3\text{PO}_4 = \text{NaH}(\text{NH}_4)\text{PO}_4 + \text{NO}_3(\text{NH}_4)$
c) $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 4\text{NH}_3 + 2\text{H}_3\text{PO}_4 = 2\text{NaH}(\text{NH}_4)\text{PO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
d) $\text{NaHSO}_4 + 3\text{NH}_3 + \text{H}_3\text{PO}_4 = \text{NaH}(\text{NH}_4)\text{PO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

En estas reacciones, el amoníaco y el ácido fosfórico pueden substituirse, naturalmente, por el fosfato de amonio correspondiente, pues la preparación del ácido fosfórico en estado libre para utilizarlo en esta reacción sería industrialmente un método demasiado caro.

Las reacciones mencionadas se producen en la práctica industrial como consecuencia de otras reacciones entre las materias primas empleadas según el invento, a saber: fosfatos minerales (fosforitas) o fosfatos de origen animal (huesos), las sales de sodio más comunes (sal marina), y las de desecho de otras industrias (sulfato ácido de sodio), u otras sales impuestas por motivos especiales (sulfato de sodio, carbonato o bicarbonato de sodio, nitrato de sodio); ácidos minerales (ácido sulfúrico, clorhídrico,



nítrico, fosfórico); amoniaco y sulfato de magnesio.

Los fosfatos, finamente molidos, se tratan con un ácido mineral en presencia o no de un sulfato alcalino (el sulfato alcalino es indispensable cuando la reacción entre la sal ácida y el fosfato tricálcico da como producto una sal de calcio soluble). Una vez que el anhídrido sulfuroso se ha solubilizado de este modo en forma de ácido fosfórico o de sulfato ácido, esta solución se separa del precipitado sulfático por medio de filtración o decantación; esta separación, que se efectúa mediante un artificio que se ilustrará más adelante, es sumamente fácil.



En la solución límpida de ácido fosfórico o de fosfato ácido, se disuelve sal marina u otra sal de sodio (si, naturalmente, la sal de sodio no se ha unido al ácido mineral al atacar las fosforitas). A continuación se agrega amoniaco hasta conseguir una neutralización. Esta reacción con el amoniaco puede conducirse hasta obtener una sal sódica monoamoniacal ($\text{Na N NH}^4 \text{PO}^4$), que tiene una reacción neutra cuando no está disociada, por ejemplo a la temperatura ordinaria. Puede prolongarse la acción del amoniaco hasta obtener una sal sódica biamoniacal $\text{Na (NH}^4\text{)}_2 \text{PO}^4$. Pero este producto es instable y de reacción fuertemente alcalina, porque desprende amoniaco y se transforma, dando la sal monoamoniacal arriba citada. No sería, pues, práctico desde el punto de vista industrial llevar la reacción con el amoniaco hasta completa saturación del ácido fosfórico. Por otra parte, limitando la operación a la sal sódica monoamoniacal, los inventores no se obligan a llegar a la proporción estequiométrica precisa, pero...

la consideran como una proporción a la que hay que aproximarse mas o menos, en un sentido o en otro, según quiera obtenerse un producto de reacción ligeramente alcalina o ácida. En las condiciones ordinarias de concentración de los ácidos empleados, y a una temperatura no superior a 25°C, el fosfato de sodio y de amonio se precipita, acompañado de una cantidad mayor o menor de sales secundarias amoniacaes que entran como reactivos en la reacción, o que se forman en ella, y que, según las circunstancias, pueden ser cloruro, sulfato o nitrato.

Este precipitado separado por filtración o decantación de las aguas madres, quita a estas aguas el agua de cristalización, lo que hace que las soluciones se concentren espontáneamente y el procedimiento no exija evaporación ninguna, y no sucede siquiera que, en la sucesión de las operaciones, los líquidos se enturbien hasta el punto de que hayan de considerarse perdidos, o que provoquen dificultades de filtración o decantación.

Después de un cierto número de operaciones ejecutadas con las mismas materias primas y del mismo modo, en las cuales las aguas madres que resultan de una fase vuelven a entrar en el ciclo de operaciones sucesivas, llega a establecerse un régimen constante, obteniéndose un producto de contenido constante en P_2O_5 y en N^2 .

Sin embargo, la composición del producto final se determina por la calidad y las cantidades relativas de las primeras materias escogidas; las sales amoniacaes que acompañan el fosfato de sodio y de amonio pueden variar en calidad y proporción entre amplios límites, determinando en cada caso una rela-



ción especial entre el contenido en $P^2 O^5$ y el contenido en N^2 del producto.

Esta relación se impone generalmente por exigencias agrícolas, y debe obtenerse regulando convenientemente las operaciones para llegar al producto final que se pretende.

Como ya se ha explicado, el fosfato sódico amoniacal se separa con unaparte de las sales que se encuentran en las aguas madres a causa de la concentración espontánea y progresiva de aquellas. Resulta de aquí que si en estas aguas madres hay sales nitrogenadas (amoniacales y nítrica), éstas se precipitan también, y el producto final estará formado por un complejo de sales compuestas por mezcla, constituyendo un fertilizante doble nitrogenado fosfático: si en lugar de la sal sódica, o con ella, se emplean minerales de potasa, como, por ejemplo, carnita, silvina, carnalita, schoenita, etc., que contienen cloruro y sulfato de sodio, potasio, magnesio, se tendrá un fertilizante complejo, compuesto de fosfatos dobles; sódicoamoniacal, potásicoamoniacal, magnésicoamoniacal, mezclados con otras sales de las aguas madres. Del mismo modo podrán emplearse con soluciones muy concentradas sales artificiales potásicas, y llegar a fosfatos dobles (sódicoamoniacal, potásicoamoniacal, magnésicoamoniacal) mezclados con las sales secundarias nitroamoniacales, según las fórmulas de reacción ya citadas para obtener fosfato sodicoamoniacal, con las impurezas de las sales alcalinas.

Ya se ha dicho que la separación del precipitado sulfático de la solución, según el procedimiento del invento, no ofrece dificultades; es-



to sucede porque los inventores, primeros en observar que la precipitación del sulfato de calcio se produce rápidamente, con limpieza y en forma arenosa gruesamente granulada, si con el sulfato de cal monobásico se forma también sulfato doble o triple de calcio alcalino, proceden de tal forma que provocan y favorecen la formación de estos sulfatos polibásicos en la mayor cantidad posible, merced a una acción de masa, con reserva de recuperar en seguida ácido y álcali, como se verá mas adelante. Estos sulfatos de calcio polibásico difieren completamente del sulfato de calcio obtenido por los procedimientos hasta ahora en uso, que se precipita difícilmente, sobre todo en presencia del ácido fosfórico libre, y es difícil de filtrar y de decantar a causa de su constitución pseudo-coloidal.



Para formar sulfato de calcio y de amonio $\text{Ca}(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, o $3\text{CaSO}_4 \cdot 2(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, en general sulfatos de calcio alcalinos dobles y aun triples, en gran cantidad, los inventores agregan a la solución ácida con que se atacan las fosforitas una cantidad de sulfato alcalino mucho mayor que la necesaria estequiométricamente para fijar el calcio en forma de sulfato. Entonces se obtienen sulfatos dobles de calcio y de sodio, de calcio y de amonio, y aun el sulfato de calcio, de sodio y de amonio; y si hubiera un exceso de sulfato de potasio, se obtendrían asimismo sulfatos de calcio alcalinos, en los cuales una de las bases sería el potasio.

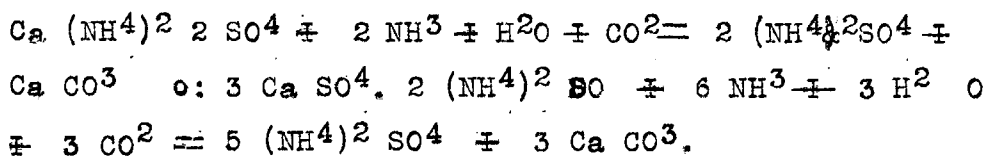
Estos sulfatos calcialcalinos tienen una forma cristalina característica, y la precipitación limpia y rápida de los sulfatos polibásicos y del

sulfato de calcio mezclados con ellos es esencialmente distinta de la del sulfato de calcio simple, que, adoptando una estructura pseudocoloide, se precipita lenta e imperfectamente, dejando siempre una parte suspendida en el líquido. Además, el precipitado que contiene sulfatos polibásicos es arenoso, groseramente granulado, mientras que el de sulfato de calcio simple se compone de partículas muy pequeñas, y su masa es viscosa.

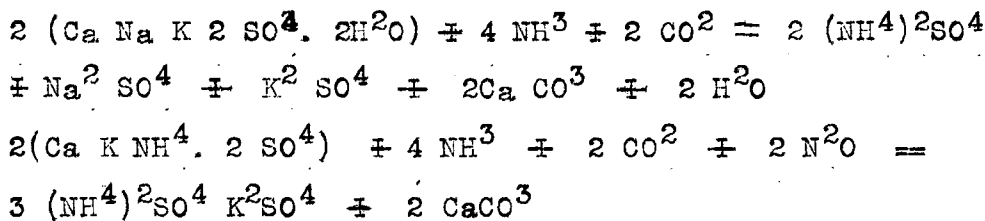


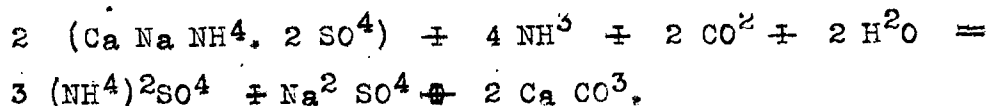
Pero si el artificio que acaba mencionarse (esto es, la adición de un exceso de sulfatos alcalinos) conviene para precipitar y filtrar, exige, para precipitar, que se recupere el ácido y los álcalis que quedan en este precipitado como sulfatos calcialcalinos. Para efectuar esta recuperación, los inventores tratan la mezcla de los sulfatos monobásicos y polibásicos con amoníaco y ácido carbónico, de modo análogo a lo que se hace en otros procedimientos para el sulfato de calcio simple, salvo la diferencia, que es esencial, de que aquí se trata de sulfatos de calcio alcalinos, dobles o triples, que hasta ahora nunca se han tomado en consideración.

El tratamiento del sulfato de calcio y de amonio da lugar a las siguientes reacciones:



y el tratamiento de los sulfatos calcialcalinos triples:





Los inventores han estudiado y realizado los primeros estas reacciones, que tienen una gran importancia en el procedimiento conforme al presente invento, puesto que hacen económicamente posible el artificio por el cual se facilita la separación de los barros sulfáticos, punto fundamental en el procedimiento.

A continuación se indican, a título de ejemplo, tres casos de aplicación del procedimiento:

EJEMPLO 1º - Se atacan 100 Kgs de fosfatos con 69 % de fosfato tricálcico finamente molidos, con 112 Kgs. de ácido sulfúrico al 68 % y 100 Kgs. de amoníaco. Durante el ataque, o después, se agregan 22 Kgs de cloruro de sodio.

La reacción se efectúa en tres fases sucesivas, escalonadas en sentido contrario al de los líquidos ácidos: es decir, que la fosforita natural se pone en contacto con el líquido más agotado, en tanto que el segundo lodo sufre la acción del ácido natural; en la fase intermedia se añade el agua madre de la operación precedente. La reacción termina por una lavadura doble con 120 litros de agua aproximadamente. Después de cada fase, la mezcla de los reactivos se lleva a los filtros, y filtrando se obtienen líquidos limpios y residuos relativamente secos. El líquido final procedente de la filtración y que contiene fosfato de amoníaco, cloruro alcalino y eventualmente pequeñas cantidades de ácido fosfórico y sulfúrico, se envía al aparato de saturación y se neutraliza con gas amoníaco absorbido. Durante esta opera-



ción, la temperatura tiende a aumentar, pero se mantiene a $35^{\circ}\text{C} + 40^{\circ}\text{C}$, mediante refrigeración. Obtenida la neutralización y continuando el enfriamiento, baja la temperatura hasta $16^{\circ}\text{C} + 20^{\circ}\text{C}$, y entonces se cristaliza el fosfato doble de sosa y de amoniaco. Los cristales, que en estado natural serían incoloros, están manchados por fosfatos de aluminio y hierro de carácter coloide, que dan a la masa húmeda un color moreno. Por desecación, la masa se decolora y se vuelve blancuzca. El contenido del producto desecado contiene 36 a 37 % de P^2O^5 , y 9 a 10 % de N^2 .

El agua madre se devuelve a la circulación. Se hacen reaccionar los fangos que contienen los sulfatos polibásicos con amoniaco y ácido carbónico, y de este modo se obtiene carbonato de cal y sulfatos alcalinos, con preponderancia de sulfato de amoniaco.

EJEMPLO 2º- Se ponen en reacción 100 Kgs. de fosfato con ácido clorhídrico en presencia de nitrato de sosa (32 Kgs) y sulfato de amoniaco (100 Kgs.).

El precipitado obtenido contiene sulfatos polibásicos groseramente granulados, que se separan fácilmente decantando o filtrando. La solución se neutraliza con amoniaco y entonces se precipita el fosfato de sodio y de amonio, mezclado con sales secundarias, a saber: cloruro, nitrato, sulfatos amoniacales. Las operaciones prosiguen a continuación como en el ejemplo 1º. El producto contendrá P^2O^5 y nitrógeno en forma amoniacal y nítrica, y dejando en él todas las sales nitrogenadas, puede llegarse, como relación entre P^2O^5 , a 1:1.

EJEMPLO 3º - Como en los dos anterior-



res, salvo que, en vez de 100 Kgs. de sulfato de amoniac, se emplean 130 Kgs. de sulfato de potasa.

-o- N O T A -o-

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta Patente de VEINTE años, son los siguientes:



1º - Un procedimiento de fabricación de fertilizantes complejos a base de fosfato sódico-amoniaco, ya constituidos únicamente por esta sal doble, ya constituidos por ella con otros compuestos nitrogenados o potásicos, todos separados simultáneamente en el procedimiento mismo.

2º - El procedimiento de fabricación de fertilizantes complejos a base de fosfato potásico-amoniaco, utilizando soluciones muy concentradas de sales potásicas naturales o artificiales, tanto constituidos únicamente por esta sal doble como integrados por ella y por otros compuestos nitrogenados ó sódicos o magnésicos, separando todos los productos en el procedimiento mismo.

3º - La fabricación industrial de un producto compuesto esencialmente de fosfato de sodio y de amonio, partiendo de los fosfatos insolubles, por solubilización de estos últimos mediante un ácido mineral, y luego por neutralización del ácido fos-

fórico o del fosfato ácido de amoniaco, con el amoniaco en presencia de una sal de sosa.

4º - La fabricación industrial conforme se reivindica en el punto 2º, con la diferencia de que se prepara ante todo fosfato amoniacal bibásico o tribásico, poniendo luego en reacción con éste una sal de sosa o de potasa.

5º - La fabricación industrial conforme se reivindica en los puntos 1º y 2º, con la diferencia de que la adición de la sal sódica o potásica se efectúa durante la reacción de los fosfatos de calcio con los ácidos minerales.

6º - El método de fabricación conforme se reivindica en los puntos precedentes, caracterizado por el empleo en la fase de ataque de los fosfatos, bien de un exceso de sulfato alcalino, bien de otras sales alcalinas con cantidades equivalentes de ácido sulfúrico, a fin de provocar la formación, con el sulfato monocalcico, de sulfatos complejos calcialcalinos dotados de la propiedad de ser más fácilmente separables de los sulfatos de calcio.

7º - El método de fabricación conforme se reivindica en los puntos precedentes, caracterizado por el empleo, en la fase de ataque de los fosfatos o en otra fase del procedimiento, de un exceso de sales amoniacales o de potasa, con el fin de obtener la separación de los productos nitrogenados o potásicos simultáneamente con el fosfato de sosa o de amoniaco.

8º - La recuperación de los reactivos empleados en exceso conforme se reivindica en el punto 6º, por el tratamiento de los sulfatos calcialcalinos



dobles o triples (o de la mezcla de estos productos con el sulfato de calcio) con ácido carbónico o amoniacco.

9º - El conjunto de las operaciones expuestas en los ejemplos, todo conforme a la descripción que antecede.

10º - Un procedimiento químico industrial mejorado para la fabricación de un abono fosfo-azoado.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de catorce hojas escritas por una sola cara.

Madrid, 19 de enero de 1929º.

P.A.
Alberto ...
...

