



se caracteriza esencialmente por el hecho de realizarse la condensación dentro de un recipiente cerrado trabajándose ulteriormente en algunos casos y del modo ya conocido el ácido fosfórico resultante en fosfato u otros productos que contienen ácido fosfórico.

En la fabricación del ácido fosfórico es siempre conveniente y ventajoso el obtener una solución de ácido fosfórico de una concentración lo mas alta posible,

para evitar una concentración subsiguiente, y dicho se está, que cuando haya de prepararse directamente una fuerte solución de ácido fosfórico, los ácidos empleados para la reacción por la condensación de un fosfato en bruto con el ácido sulfurico en presencia del ácido fosfórico pueden ser fuertes, puesto que de otro modo el agua introducida con estos ácidos acciona de una manera diluyente. Pero al empleo de ácidos fuertes va acompañada de una fuerte formación de espuma, inconveniente que viene a evitar el presente invento realizando la reacción en un recipiente cerrado. De esta suerte se consigue también la ventaja de poderse llevar a cabo la condensación a temperaturas mas altas, lo cual es de importancia para la obtención de un precipitado de sulfato de calcio de buena calidad. Además, se ha demostrado que el consumo de ácido sulfurico es menor cuando se realiza la condensación en recipientes cerrados, pudiendo así aprovecharse mejor el calor de la reacción. El hecho de ser menor el consumo de ácido sulfurico cuando se opera en un recipiente cerrado parece relacionarse con la circunstancia de no dejarse escapar los ácidos libremente desprendidos. Por ejemplo, el fluor, haciéndoles participar en la reacción. Y por este hecho de impedir el escape de los gases y vapores, entre otros casos, también para la condensación del ácido carbónico formado, se retienen también y se aprovechan las canti-



dades de calórico que de otro modo serían expulsadas en unión de dichos gases.

Al llevarse a cabo la reacción debe procederse de manera que se agregue uno o varios de los cuerpos reactivos a la sustancia o sustancias contenidas en un recipiente cerrado. En este caso puede agregarse el material en bruto finamente pulverizado al ácido o ácidos existentes en el recipiente de reacción. De preferencia, se procederá mezclando primeramente total o parcialmente dos o más reactivos, por ejemplo, el material en bruto y el ácido fosfórico antes de realizarse la mezcla definitiva. También es conveniente ir incorporando gradual y sucesivamente los dos reactivos que han de ser mezclados en primer término, por ejemplo el material en bruto y el ácido fosfórico, para evitar a voluntad la formación de espuma. También puede procederse mezclando el material en bruto en todo o en parte con una mezcla de ácido fosfórico y ácido sulfúrico, de la que el primero forma la parte principal, introduciendo luego el todo en el recipiente cerrado.



También ha podido verse la conveniencia de incorporar a la mezcla requerida de ácido sulfúrico de una manera rápida y en varias veces una mezcla de material en bruto y ácido fosfórico, para rebajar lo más rápidamente posible la concentración del ácido sulfúrico.

Cuando se emplee un material en bruto de forma sólida se le pulverizará finamente, de preferencia, lavándole luego en agua o en una solución acuosa de uno o más ácidos de los que tomen parte en la reacción.

El ácido fosfórico agregado puede obtenerse en una condensación previa, de preferencia, con una concentración de por lo menos 15 % de  $P_2O_5$ , o también completa o aproximadamente con la concentración del ácido obtenido como producto concluido en una previa opera-

ción análoga.

El desarrollo de la reacción por medio de ciclos operativos aprovechando constantemente de nuevo el ácido fosfórico tiene ventajas esenciales principalmente cuando este ácido es excesivamente fuerte. Los experimentos realizados con respecto al calibre de los granos del precipitado formado de sulfato de calcio han demostrado que condensando en un autoclave con el empleo de concentraciones de ácidos no demasiado fuertes se obtiene el grueso de los granos más conveniente para la filtración. Como medio diluyente de estas concentraciones puede emplearse total o parcialmente el ácido fosfórico. Se ha observado, por otra parte, que la presencia de una solución relativamente fuerte de ácido fosfórico ejerce ya por sí misma al principio de la reacción una ventajosa influencia sobre la formación de los granos, debida probablemente a la diferente solubilidad del sulfato de calcio en el ácido fosfórico y en el ácido sulfúrico.



Se ha podido comprobar asimismo que la temperatura y la adición del ácido fosfórico dependen de tal manera una de otra en la condensación, que al aumentarse la concentración del ácido fosfórico agregado puede rebajarse la temperatura que ha de alcanzar la mezcla de reacción para la obtención de un precipitado de buena calidad. Estas relaciones pueden expresarse por medio de la fórmula empírica:

$$t = 120 - p$$

en la cual  $t$  representa el valor mínimo de la temperatura que ha de alcanzar la condensación y  $p$  el tanto por ciento del peso de  $P_2O_5$  en la solución de ácido fosfórico agregada a la mezcla de reacción.

Sin embargo, convendrá mantener la temperatura de  $10^\circ$  a  $20^\circ$  por lo menos más alta de la que prescribe la fórmula, sobre todo para una duración más cor-


ta de la reacción.

Cuando se calienta la fosforita con el ácido sulfúrico se ve que tampoco con el empleo de un exceso de ácido y elevando la temperatura hasta 170 y 180° C. se obtiene una disolución completa o casi completa del ácido fosfórico con el ácido sulfúrico de alta concentración. Solamente con una concentración entre un 40 y un 50 % del peso puede lograrse en general una transformación de 98 a 99 %. Elevando aun más la concentración del ácido sulfúrico la transformación retrocede con gran rapidez a 90-95 % y luego más despacio en la masa, a medida que aumenta la concentración. La concentración más favorable para la condensación, es decir la más alta por la que puede realizarse una transformación relativamente completa, varía algo según los diferentes fosfatos en bruto y depende naturalmente también de la temperatura y del exceso de ácido sulfúrico. Cuanto más baja sea este exceso tanto más baja será la concentración más favorable. Pero es conveniente poder llevar a cabo la condensación con un exceso lo más bajo posible de ácido sulfúrico, por una parte, para obtener un ácido fosfórico de mayor pureza, por otra parte, porque se ha demostrado que el exceso de ácido sulfúrico hace viscoso el precipitado de sulfato de calcio, dificultándose así su separación de la disolución, y, finalmente, para reducir en el mayor grado posible el consumo de ácido sulfúrico. Por consiguiente, se empleará un ácido sulfúrico de concentración bastante baja y naturalmente el porcentaje del ácido fosfórico obtenido será mas débil de una manera correspondiente a los respectivos pesos moleculares. Se ha hallado, por ejemplo, que la concentración más favorable del ácido sulfúrico es la del 42 % y así no puede obtenerse un ácido fosfórico con tal ácido de los fosfatos en bruto completamente secos que con-



tenga más de un 32 % aproximado de su peso de  $H_3PO_4$   
(que corresponde aproximadamente a un 23 % de  $P_2O_5$ )

Seleccionando las concentraciones de los ácidos y las proporciones de los mismos, de tal manera, que la relación molecular entre  $H_2SO_4$  y  $H_2O$  en la mezcla de reacción corresponda aproximadamente a la reacción más favorable y condensando solamente por el ácido sulfúrico, se obtiene una disolución completa o casi completa. De esta suerte, puede conseguirse un fuerte ácido fosfórico con una buena transformación simultánea.



En la realización práctica del procedimiento se ha revelado la conveniencia de agitar el fosfato con la cantidad calculada de ácido fosfórico inyectándolo luego por medio de una bomba o comprimiéndolo en el recipiente de reacción en el que se halla el ácido sulfúrico. Precisamente el fosfato en bruto reacciona mucho más despacio con el ácido fosfórico que en presencia del ácido sulfúrico, especialmente a la temperatura ordinaria. Sin embargo, en concentraciones más altas de ácido fosfórico la mezcla de ácido fosfórico y fosfato en bruto ha de hacerse con gran cuidado. Lo más conveniente será realizarla en un recipiente especial en el que se viertan alternativamente el ácido fosfórico y el fosfato en bruto al mismo tiempo que se van agitando. Luego se cierra el recipiente con rapidez antes de que empiece a formarse espuma. La cantidad obtenida de este modo es luego introducida en el recipiente de reacción.

La adición de la mezcla de fosfato y ácido fosfórico al recipiente de reacción debe efectuarse, como antes se ha dicho, lo más rápidamente posible, puesto que se ha demostrado que disminuyendo con rapidez la concentración de ácido sulfúrico se obtiene un precipitado mejor. También se puede comprimir o inyectar con una bomba o introducir de cualquier otro modo en dicho reci-

piente, simultánea o alternativamente, la mencionada mezcla y el ácido sulfúrico. De esta suerte, se hace posible llevar a cabo la condensación de una manera continua.

El contenido en agua de cristalización del precipitado de sulfato de calcio es de una importancia decisiva para la composición del relleno. Para ello se realizará de tal modo la reacción, conforme al procedimiento descrito en otra patente presentada con la misma fecha, que el sulfato de calcio formado en aquella se obtenga esencialmente como  $\text{CaSO}_4$  con  $1/2 \text{H}_2\text{O}$  /  $\text{CaSO}_4$   $1/2 \text{H}_2\text{O}$  o menos, o como anhídrido, o como mezclas de  $\text{CaSO}_4$  con  $1/2 \text{H}_2\text{O}$  o menos y anhídrido. De preferencia, se regularán de tal manera en este caso la composición, concentración, temperatura y presión de la mezcla reactiva que se mantenga una tensión del vapor suficientemente baja para obtener con seguridad un precipitado de la forma deseada. La concentración del ácido sulfúrico en la mezcla reactiva debe exceder preferentemente al principio de la reacción de 0,10 mol.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  por 1 mol.  $\text{H}_2\text{O}$ .

Pero el procedimiento conforme al invento no se limita a la fabricación del ácido fosfórico, sino que resulta también especialmente apropiado para la de los productos que lo contienen o de aquellos otros productos en cuya preparación entra el ácido fosfórico. Puede emplearse, pues, el procedimiento en unión de otros procedimientos conocidos por sí mismos o agregar durante la realización de aquél otras cantidades o introducirse otras variaciones, sin que por ello se altere el principio esencial del invento.

También el ácido fosfórico o los productos que lo contienen fabricados conforme al presente invento se prestan especialmente a la preparación de productos que contengan ácido fosfórico. Como ejemplo de tales modificaciones del procedimiento y del empleo de



Los productos obtenidos directamente por el mismo o por otro modificado, debe mencionarse el superfosfato doble al cual se agrega ácido fosfórico, conforme al invento, y además el superfosfato, al cual se agrega, conforme al invento, ácido fosfórico para aumentar su contenido en ácido fosfórico soluble y otros abonos que contienen fosfatos o superfosfatos, especialmente los de amoníaco y calcio, o mezclas de dos o más de los fosfatos dobles mencionados, superfosfatos u otros fosfatos, en mezcla recíproca o en unión con el superfosfato usual y corriente.

Esta solicitud, que corresponde a la presentada en Alemania, el 7 de Julio de 1928, bajo el número K. 110.218, a nombre del inventor Mr. Sven Gunnar Nordengren, se acoge a los beneficios del artículo 16 de la Ley de Propiedad Industrial.



- - - - - N O T A - - - - -

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 para la fabricación del ácido fosfórico y de otros productos que lo contienen, como los superfosfatos, superfosfatos dobles y otros fosfatos, especialmente los de amoníaco y calcio, o mezclas de dos o más de los mencionados superfosfatos, dobles fosfatos u otros fosfatos o productos que contengan ácido fosfórico en mezcla o unión con el superfosfato corriente, por medio de la condensación del fosfato en bruto que contiene el ácido fosfórico con el ácido sulfúrico en presencia de dicho ácido fosfórico, el cual procedimiento se caracteriza por el hecho de que la condensación se verifica en un recipiente cerrado, produgiéndose en algunos casos la elaboración del ácido fosfórico

obtenida para convertirla por los medios conocidos en productos que la contengan.

2º. - Un procedimiento, según lo reivindicado en el punto 1º, caracterizado por el hecho de que la acidez de la mezcla, cuando se calcula el ácido fosfórico como ácido tribásico, excede de un 40 % de ácido sulfúrico.

3º. - Un procedimiento según lo reivindicado en el punto 1º, caracterizado por el hecho de que en la mezcla de ácido sulfúrico, ácido fosfórico y material en bruto que la contenga el contenido total en ácido fosfórico expresado en  $P_2O_5$  constituye por lo menos un 15 % del peso de la mezcla.

4º. - Un procedimiento según lo reivindicado en cualquiera de los puntos 1º a 3º, caracterizado por el hecho de que una o más de las cueros que entran en la reacción son agregados a la sustancia o sustancias restantes que se hallan en un recipiente cerrado.

5º. - Un procedimiento según lo reivindicado en cualquiera de los puntos 1º a 4º, caracterizado por el hecho de que una o más de las sustancias que toman parte en la reacción son mezcladas por si mismas, total o parcialmente, antes de realizarse la mezcla definitiva.

6º. - Un procedimiento según lo reivindicado en el punto 5º, caracterizado por el hecho de que la mezcla de dos o más reactivos se practica por si misma de una manera lenta, por ejemplo, gradualmente, para evitar en lo posible la formación de espuma.

7º. - Una forma de ejecución del procedimiento según lo reivindicado en los puntos 5º a 6º, caracterizado por el hecho de que el material en bruto es mezclado en todo o en parte con ácido fosfórico o con una mezcla de ácido fosfórico y ácido sulfúrico en la



cual forma el primero la principal parte componente, introduciéndose luego la mezcla así obtenida en un recipiente cerrado que contiene la sustancia o sustancias restantes que toman parte en la reacción.

8º. - Un procedimiento según lo reivindicado en cualquiera de los puntos 1º a 7º, caracterizado por el hecho de incorporarse rápidamente en una o más operaciones una mezcla de material en bruto y ácido fosfórico a la cantidad requerida de ácido sulfúrico para rebajar con la mayor rapidez posible la concentración de este último ácido.



9º. - Un procedimiento, según lo reivindicado en cada uno de los puntos 1º a 8º, en el que se parte de un material en bruto de forma sólida y en estado de fina división, el cual procedimiento se caracteriza por el hecho de lavarse el material en bruto en agua o en una disolución de uno o más ácidos de los que toman parte en la reacción.

10º. - Un procedimiento según lo reivindicado en cada uno de los puntos 1º a 9º, caracterizado por el hecho de que el ácido fosfórico agregado contiene por lo menos un 15 % de  $P_2O_5$ .

11º. - Un procedimiento, según lo reivindicado en cada uno de los puntos 1º a 10º, caracterizado por el hecho de que el ácido fosfórico agregado posee aproximadamente o por completo la concentración del ácido obtenido como producto definitivo en un proceso operativo anterior de la misma naturaleza.

12º. - Un procedimiento según lo reivindicado en cada uno de los puntos 1º a 11º, caracterizado por el hecho de que la mezcla de reacción durante la condensación alcanza una temperatura (en algunos casos se agrega calor) que corresponde por lo menos a la fórmula  $t = 120 - p$  grados Celsius, en la que p es el tanto

por ciento del peso  $P_2O_5$  en la disolución agregada de ácido fosfórico.

13º. - Un procedimiento según lo reivindicado en cada uno de los puntos 1º a 12º, en el que se emplea un material en bruto que contenga calcio, el cual procedimiento se caracteriza por el hecho de efectuarse la reacción de tal manera que el sulfato de calcio que se forma durante la misma se precipite esencialmente como  $CaSO_4$  con  $1/2 H_2O$  o menos, o como anhídrido, o como una mezcla de  $CaSO_4$  con  $1/2 H_2O$  o menos y anhídrido.

14º. - Un procedimiento según lo reivindicado en el punto 13º, caracterizado por el hecho de que en virtud de la selección de los componentes de la reacción, de la concentración, de la temperatura y de la presión durante la transformación se mantiene una tensión del vapor tan baja que se obtiene con seguridad un sulfato de calcio de la composición expresada en el punto 13º.

15º. - Un procedimiento según lo reivindicado en los puntos 1º a 13º, caracterizado por el hecho de que la relación molecular entre  $H_2SO_4$  y  $H_2O$  en la mezcla de la reacción, excede al principio de ésta, de 0.10 mol.  $H_2SO_4$  por 1 mol.  $H_2O$ .

16º. - Un producto de fabricación, según lo reivindicado en cualquiera de los puntos 1º a 15º.

17º. - Un procedimiento para fabricar ácido fosfórico y productos que lo contengan.

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

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

Madrid, 4 de abril de 1929,

F. A. Elizaburu

Por Poder

