

+

Patente Española

# MEMORIA

descriptiva sobre : "Un procedimiento para la fabricación de fosfato mono-cálcico y di-cálcico"

124000

POR

E. I. du Pont de Nemours & Company Inc.

DE

Wilmington, Estado de Delaware,

Estados Unidos de América



MEMORIA DESCRIPTIVA

sobre:

"Un procedimiento para la fabricación de fosfato  
"mono-cálcico y di-cálcico".

=====

Solicitantes: E.I. DU PONT DE NEMOURS & C<sup>o</sup> INC.,  
residentes en: Wilmington, Estado de  
Delaware, Estados Unidos de América.

=====

El presente invento se refiere a la producción de fosfato monocálcico y de fosfato di-cálcico por descomposición de roca fosfática u otra procedencia conveniente de fosfato tricálcico, por medio del ácido nítrico. Sabido es que el fosfato tricálcico puede descomponerse con ácido nítrico con arreglo a una cualquiera de las fórmulas o ecuaciones siguientes, dando el debido margen de tolerancia cuando se trate de fosfato tricálcico en bruto, como por ejemplo roca fosfática por la cantidad de ácido que consumen las impurezas, cuales son, por ejemplo, el carbonato de calcio y los compuestos de hierro y aluminio;

5. 1)  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 2\text{HNO}_3 = \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{CaHPO}_4$
10. 2)  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 4\text{HNO}_3 = 2\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + \text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2$
15. 3)  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 6\text{HNO}_3 = 3\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_3\text{PO}_4$



- En el terreno práctico, para poder extraer un elevado porcentaje del fosfato contenido en la materia prima, y con el fin de obtener una reacción razonablemente rápida, se hace preciso emplear una cantidad de ácido
20. nítrico que sea un promedio entre la que requiere la ecuación 2 y la que requiere la ecuación 3, siendo por lo tanto imposible obtener directamente la totalidad del fosfato contenido en la materia prima en forma de fosfato mono o di-cálcico. Ha sido ya propuesta por
25. otros autores la idea de descomponer la roca fosfática con ácido nítrico y neutralizar con amoníaco la solución resultante, pero este procedimiento tan solo conduce a la precipitación de fosfato di-cálcico o acaso de fosfato tricálcico si se emplea un exceso de amoníaco.
30. El presente invento está basado sobre el descubrimiento de que el fosfato monocálcico y el di-cálcico pueden ser precipitados sucesivamente mediante neutralización con amoníaco, en dos fases, de la solución que se obtiene descomponiendo fosfato
35. tricálcico con el suficiente ácido nítrico para poner en libertad cuando menos una proporción del fosfato contenido en la materia prima, en forma de ácido fosfórico libre.
40. Para una determinada temperatura hay una determinada concentración de ácido fosfórico que corresponde a un equilibrio entre las dos fases sólidas fosfato mono-di-cálcico y dicálcico. Con soluciones saturadas que tengan una concentración más alta de ácido fosfórico el fosfato monocálcico es la fase sólida estable y es
45. precipitado cuando la solución es tratada con amoníaco



mientras que cuando la concentración en ácido fosfórico es más baja que la concentración de equilibrio, el fosfato di-cálcico es la fase sólida estable, y es precipitado cuando la solución es tratada con amoníaco.

50. El rendimiento máximo de fosfato mono-cálcico se obtiene separando la fase sólida de fosfato mono-cálcico cuando la concentración en ácido fosfórico de la solución madre supera escasamente el punto de equilibrio. La concentración en ácido fosfórico para
55. este punto de equilibrio, se halla influida por la concentración de nitrato de calcio y por la temperatura del sistema. Dentro del régimen o margen de temperaturas de operación, o sea a temperaturas entre 30<sup>o</sup> y 75<sup>o</sup> C y con una concentración original de ácido nítrico de
60. 40 a 60% , que corresponde a una concentración de nitrato de calcio, de 95 a 215 moléculas, por 1000 moléculas de H<sub>2</sub>O en la mezcla de reacción, el punto de equilibrio varía de 10 a 35 mols. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> por 1000 mols. H<sub>2</sub>O. Así, por ejemplo, a 40<sup>o</sup> C, cuando la
65. concentración de nitrato de calcio en el sistema varía de 0 mols. a 205 mols. Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> por 1000 mols. H<sub>2</sub>O, (que es la concentración de saturación para el nitrato de calcio), el punto de equilibrio baja de 96 mols. a unas 8.5 mols H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> por 1000 mols. H<sub>2</sub>O. Asimismo,
70. en unamezcla de reacción de roca fosfática y de ácido nítrico al 50%, con una concentración de nitrato de calcio de alrededor de 130 mols Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> por 1000 mols. H<sub>2</sub>O, el punto de equilibrio varía desde 15 a 20 mols. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> por 1000 mols. de H<sub>2</sub>O a 30<sup>o</sup> C, a 30-35
75. mols. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> por 1000 mols. H<sub>2</sub>O a 75<sup>o</sup> C.



Las concentraciones de los reactivos y de la mezcla de reacción influyen también de una manera importante en los resultados obtenidos.

- Así, por ejemplo, a menos de emplearse ácido
80. nítrico de una concentración relativa, como por ejemplo, de un 40% o más la descomposición de la roca fosfática no podrá tener lugar a una intensidad o rapidez práctica. En cambio, si se emplea un ácido de relativa concentración, la mezcla de reacción resultante o amalgama será de una
85. consistencia tal que dificultará muchísimo su manipulación y tratamiento en operaciones sucesivas, y el fosfato di-cálcico que de ella se precipite por medio de amoníaco estará contaminado de  $P_2O_5$ , es decir, fosfato tricálcico inservible o insoluble como citrato. Ahora
90. bien, estas dificultades pueden evitarse si la roca fosfática se descompone con ácido nítrico relativamente concentrado y si después de la separación del fosfato monocálcico es diluida, la solución o líquido madre antes de la precipitación del fosfato di-cálcico por
95. medio de amoníaco. Como agente de dilución se podrá emplear agua o soluciones acuosas apropiadas, en particular soluciones que contengan uno o más de los productos intermedios del procedimiento, como por ejemplo
100. nitrato de calcio y nitrato de amonio. Empleamos, de preferencia, como agente de dilución, una parte del licor o solución de nitrato de amonio o de nitrato cálcico de amonio que se producen en fases o etapas subsiguientes del proceso que se describe más adelante. Al operar de este modo hemos visto que la magma o
105. amalgama de roca fosfática y ácido nítrico puede ser



manipulada sin dificultad alguna y que puede obtenerse fácilmente un fosfato di-cálcico que contenga menos de 1% de  $P_2O_5$ , insoluble en citrato, al paso que, no añadiendo agente diluyente alguno con anterioridad a

110. la precipitación del fosfato di-cálcico, el producto contendrá de 10-15% de  $P_2O_5$  insoluble en citrato.

Tambien hemos observado que pueden obtenerse resultados mejorados en la producción de fosfato mono-cálcico y di-cálcico tratando la solución de roca fosfática

115. con amoniaco en forma diluida, como por ejemplo, una mezcla gaseosa de amoniaco y de un gas inerte. Esto se lleva a cabo preferentemente inyectando la mezcla gaseosa en el espacio de aire que hay por encima del nivel de la mezcla de reacción o magma que se halla

120. contenida en un recipiente cerrado y que se agita durante el tratamiento. De este modo se obtiene un producto que contendrá tan solo 0.25% de  $P_2O_5$  insoluble en citrato, mientras que, de otro modo como por ejemplo, inyectando o borbotando amoniaco únicamente a través

125. de la magma se obtendrá un producto que contendrá materia insoluble en citrato en la medida de 1.5% o más.

Asimismo, hemos observado que el  $P_2O_5$  inservible o insoluble en citrato contenido en los

130. productos obtenidos disminuye tratando la solución de roca fosfática con amoniaco en presencia de una pequeña cantidad de un silicato soluble, como por ejemplo el silicato de sodio, el cual podrá ser agregado a la magma o amalgama antes del tratamiento o en el curso

135. de éste, pero de preferencia, cuando esté aproximadamente



- a medio terminar. Así, por ejemplo, se obtendrá un producto que contenga 2.8% de  $P_2O_5$  insoluble en citrato al paso que en condiciones o circunstancias análogas, pero sin el empleo de silicato de sodio, un 5.9% del
140. producto total sera  $P_2O_5$  insoluble en citrato. Otro descubrimiento hecho por los recurrentes es el de que se consiguen resultados mejorados en la descomposición de roca fosfática con ácido nítrico, añadiendo paulatinamente la roca fosfática al ácido en vez de hacerlo a la
145. inversa. Este modus operandi es por lo general recomendable para poder obtener la plena ventaja de la acción del ácido sobre el fosfato de roca desde el comienzo, puesto que de este modo se obtiene una disolución más eficaz y más rápida de la roca fosfática
150. que cuando el ácido es añadido a ella. Asimismo, hemos comprobado que añadiendo paulatinamente la roca fosfática hasta el momento antes de la precipitación del fosfato monocálcico filtrando la ganga, (materia insoluble), y añadiendo luego el resto de la roca
155. fosfática, se consigue eliminar aproximadamente un 90% de la materia no fosfática insoluble, que de otra suerte quedaría en el producto.

Con arreglo a una forma de realización preferente del invento, el fosfato monocálcico es

160. producido mediante un proceso cíclico continuo.

En obsequio a la mayor claridad y conveniencia describiremos el procedimiento con referencia a tres de sus fases o etapas principales como sigue: (I) la roca fosfática y, si se quiere, el fosfato di-cálcico

165. procedente de la fase II que se describe a continuación,



3000T

- 7 -

- son reaccionados con ácido nítrico y la mezcla resultante es tratada con una pequeña cantidad de amoniaco, a fin de que dé una amalgama que contenga, esencialmente, fosfato monocálcico suspendido en una solución de nitrato de calcio, nitrato de amonio y ácido fosfórico. Esta amalgama se filtra. (II) El líquido o solución madre procedente de la fase I es tratado con amoniaco, dando un precipitado de fosfato di-cálcico en una solución de nitratos de calcio y amonio. Esta solución también se filtra. (III) La solución madre obtenida en la fase (II) es tratada con amoniaco y bi-óxido de carbono, precipitando carbonato de calcio en una solución de nitrato de amonio.

- Estas fases tienen lugar en el orden consecutivo indicado y, de preferencia, son efectuadas en la forma detallada siguiente:

- (I) La roca fosfática se añade poco a poco y se disuelve en ácido nítrico agitándose hasta que la reacción es completa, dependiendo el tiempo que se requiera para dicha reacción, de la cantidad de roca fosfática que se añada. Después se añade la debida cantidad de fosfato di-cálcico de la fase II de un ciclo anterior, efectuándose esta adición lentamente y terminando la reacción a una temperatura de 30° C o más baja. Después se introduce amoniaco en la amalgama hasta que la concentración en ácido fosfórico desciende a unas 20 mols  $H_3PO_4$  por mil mols.  $H_2O$ , y se precipita fosfato monocálcico.

- Una variante de preferencia de este método es, como queda dicho, al añadirse fosfato de roca al ácido nítrico separar el residuo de la roca fosfática insoluble



en ácido, de la solución de nitrato de calcio y ácido fosfórico antes de que comience la precipitación del fosfato monocálcico. El resto de la roca fosfática o del fosfato di-cálcico o ambas cosas, es añadido a la  
200. solución clarificada siendo tratada la magma en la forma que se describe en la fase I. Esta variante produce un producto más concentrado y más fácil de filtrar y de manipular.

(II) La solución madre de la fase I es  
205. tratada con amoniaco para precipitar de ella fosfato di-cálcico, por ejemplo, inyectando gas de amoniaco en el espacio lleno de aire y cerrado que hay por encima de la amalgama de roca fosfática y ácido, con el fin de mantener una atmósfera a una pequeña presión  
210. parcial de amoniaco agitándose la mezcla con la suficiente energía o violencia para mantener su superficie alterada. Se precipita fosfato di-cálcico, se elimina del sistema o se devuelve a la fase I para reaccionar con ácido nítrico y poder formar fosfato mono-cálcico.  
215. El retorno del fosfato di-cálcico producido en esta fase es cíclico, y si se devuelve la totalidad del fosfato di-cálcico, la producción de fosfato monocálcico equivaldrá a la cantidad de roca fosfática empleada.

(III) La solución madre procedente de la  
220. fase (II) conteniendo esencialmente nitratos de calcio y de amonio, es sometida a tratamiento en un aparato apropiado, con bióxido de carbón y amoniaco de cuya manera todo el calcio es precipitado en forma de carbonato de calcio, quedando como solución final una solución  
225. de nitrato de amonio, En esta fase del procedimiento



el amoniaco y el bióxido de carbono pueden ser añadidos simultáneamente a la solución, o se podrá disolver en ella la necesaria cantidad de amoniaco y añadirse luego el bióxido de carbono. Se podrá emplear ya sea bióxido de carbono puro o cualquier otra mezcla de bióxido de carbono con un gas inerte, tal como aire o se podrán reemplazar el amoniaco y el bióxido de carbono en su totalidad o en parte por un compuesto tal como carbonato de amonio, bicarbonato de amonio o cartamato de amonio.

235. Con referencia a la Fig. 1 de los dibujos, las operaciones principales de las fases (I y II) se llevan a cabo en el agitador 1, y en el amoniacador 2, respectivamente; la fase III se lleva a cabo en su mayor parte en el saturador 6. La naturaleza y las funciones de los elementos o partes de estos aparatos ván indicadas por leyendas y se consignarán a continuación.

En los ejemplos siguientes se empleó roca fosfática en forma de guijarros procedente de la Florida que dió al análisis 32.23%  $P_2O_5$  y 46.87%  $CaO$ . Las ecuaciones o fórmulas que acompañan a los ejemplos, muestran tanto las reacciones como las concentraciones que ván aparejadas en las diferentes fases del proceso, habiendo sido tomada la fórmula  $4Ca_3(PO_4)_2 \cdot 3CaO$  como representativa de la materia fosfática contenida en la roca, por cuanto que en ella se expresa perfectamente el porcentaje de  $P_2O_5$  de la roca y su capacidad de consumo de ácido.

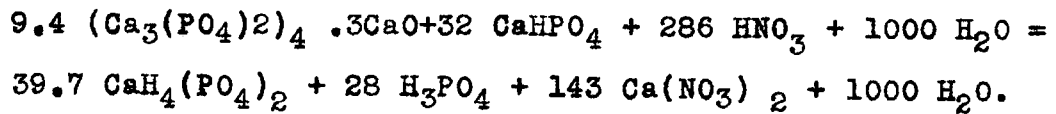
EJEMPLO 1.

1.- Con referencia al dibujo, (Fig. 1) se tomaron 92 partes de roca fosfática de La Florida y se añadieron

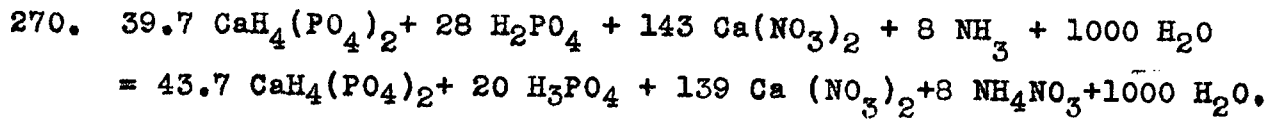


en el agitador 1 a 200 partes de  $\text{HNO}_3$  al 50%, agitándose la mezcla por espacio de una hora y a la temperatura de  $30^\circ\text{C}$  para que la reacción pudiera llegar a su completo estado. Después se añadieron a la mezcla 24.2 partes

260. de fosfato di-cálcico del filtro 5 (fase II de un ciclo anterior). La reacción en este ejemplo se podrá representar como sigue:



265. A la mezcla resultante de la fase I antedicha, se añadieron dentro del amoniacador 2, aproximadamente 0.8 partes de amoniaco, reduciendo la concentración en ácido fosfórico a unas 20 mols.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  por 1000 mols  $\text{H}_2\text{O}$ , conforme se muestra en las ecuaciones siguientes:

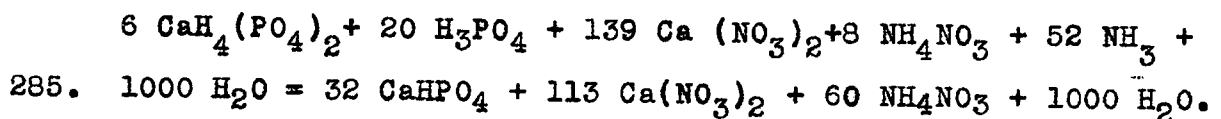


Después de terminada la reacción se separaron en el filtro 3, 37.7 mols.  $\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2$ , equivalentes a 49 partes de fosfato monocálcico dejando en la solución

275. 6 mols de  $\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2$ . En el considerando siguiente se parte del supuesto de que la separación de fosfato monocálcico fué completa.

II.- La solución madre resultante fué tratada con 4.9 partes de amoniaco en el agitador 4, interrumpiéndose

280. la reacción en el momento de cesar la mezcla de tornarse en color amarillo manteca, (benzol-azo-dimetilanilina) indicador color clavel. La reacción puede representarse como sigue:



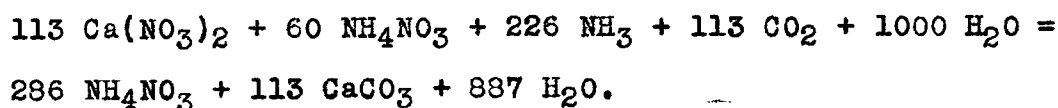


Aun cuando la ecuación que antecede no lo indica, queda al llegar a este punto una pequeña cantidad de ácido fosfórico en solución.

Aun cuando no es preciso lavar y secar el fosfato

290. di-cálcico al ser devuelto al proceso, por cuanto que ello altera ligeramente la composición de las soluciones en varias fases del procedimiento y reduce ligeramente el rendimiento en fosfato monocálcico, las 24.2 partes de fosfato di-cálcico fueron separadas del líquido o  
295. solución madre por medio del filtro 5, lavadas, secadas y vueltas nuevamente al agitador 1 en la fase primera de un ciclo siguiente del procedimiento. Se parte del supuesto de que en la descripción de la fase siguiente del proceso, tuvo lugar el completo desplazamiento y  
300. lavado en la forma antedicha.

III.- La solución de nitrato de calcio y amonio procedente de la fase II fué tratada en el saturador 6 con 21.3 partes de amoníaco y 27.6 partes de bióxido de carbono, en la forma que puede ser prepresentada por  
305. la ecuación o fórmula siguiente:



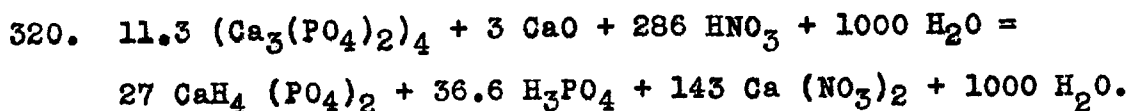
El precipitado de carbonato de calcio fué separado de la solución madre en el filtro 7, dejando  
310. una solución que contenía 127 partes de nitrato de amonio.

#### EJEMPLO 2.

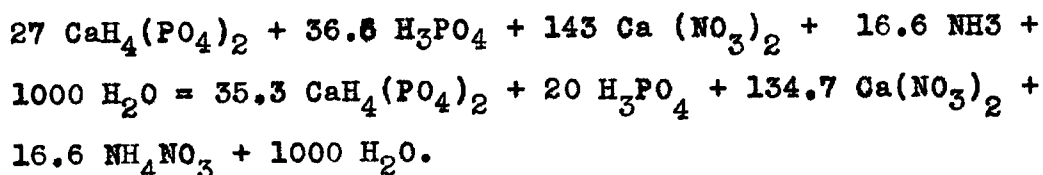
I.- Con referencia al dibujo, (Fig. 1) 110 partes de roca fosfática de La Florida, fueron añadidas a 200  
315. partes de  $\text{HNO}_3$  al 50% en el agitador 1, revolviéndose



energicamente la mezcla por espacio de cuatro horas a la temperatura de 30° C, a fin de dejar que la roca se descompusiese por completo. La reacción puede ser representada por la ecuación siguiente:



Se añadieron aproximadamente 1.6 partes de amoniacó a la mezcla en el amoniacador 2 reduciéndose la concentración en ácido fosfórico a un valor cercano al punto de transición, según se demuestra por la ecuación siguiente:

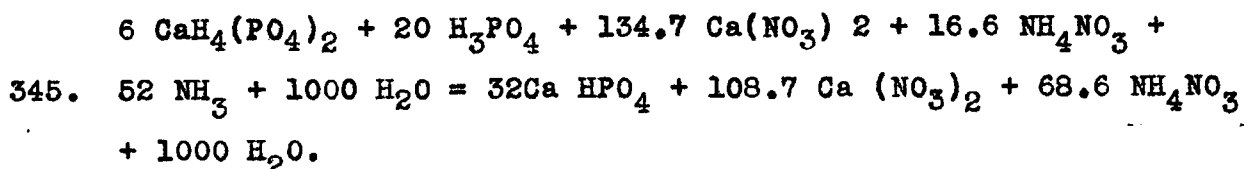


330. Al llegar a este punto, se precipitaron 29.3 mols.  $\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2$  equivalentes a 38 partes de fosfato monocálcico y fueron separadas por medio del filtro 3 quedando 6 moléculas en solución.

II.- La solución resultante de la fase I

335. anterior en el agitador 4 con 4.9 partes aproximadamente de amoniacó precipitando de este modo fosfato di-cálcico interrumpiéndose la adición de amoniacó en el momento preciso de que la mezcla dejó de tornarse color amarillo manteca, indicador de color clavel. La reacción puede

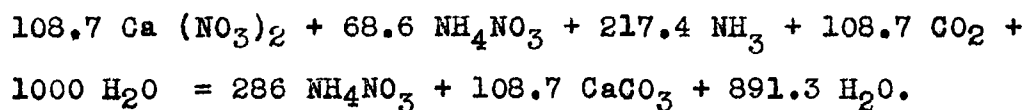
340. representarse por la ecuación siguiente, partiendo del supuesto de que la solución madre hubo de quedar separada por completo del fosfato mono-cálcico precipitado de la reacción precedente.





La pequeña cantidad de fosfato que resta en solución no aparece en esta ecuación. Las 24.2 partes de fosfato di-cálcico fueron separadas del líquido madre en el filtro 5, lavadas y secadas en el secador 13.

350. III.- Se supone que en la anterior fase II ha tenido lugar un perfecto lavado de desplazamiento y que la solución madre de nitrato de amonio y calcio fue tratada con 20.5 partes de amoníaco y 26.6 partes de bióxido de carbono en el saturador 6 según se representa en la ecuación siguiente:



360. El carbonato de calcio fue separado de la solución en el filtro 7 dejando un líquido madre que contenía 127 partes de nitrato de amonio.

365. En uno y otro ejemplos 1 y 2 el carbonato de calcio de la fase III es separado de la solución de nitrato de amonio concentrándose ésta por evaporación en el evaporador 8. Después de esto el carbonato de calcio es mezclado en el mezclador 13 con dos terceras partes a lo sumo del líquido de nitrato de amonio concentrado granulándose la mezcla en una forma cualquiera apropiada como por ejemplo agitándola mientras está caliente o rociándola en una torre refrigerante 10.

370. EJEMPLO 3.

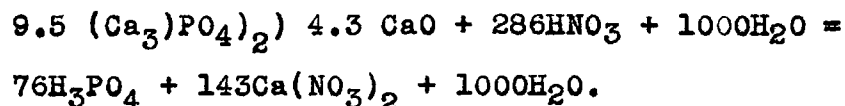
Este ejemplo se describe con referencia a la Fig. 2 de los dibujos.

375. Fase (I) para iniciar el procedimiento se toman 93 partes de roca fosfática de La Florida en forma de guijarros y se añaden poco a poco a 200 partes de ácido



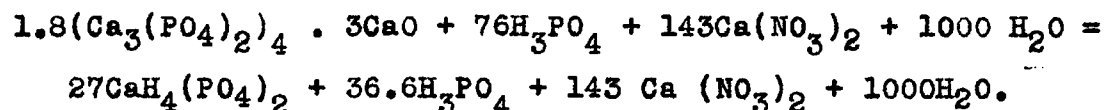
nítrico al 50% durante un periodo de una hora sobre poco más o menos y a una temperatura de unos 30° C, produciendo de este modo una solución de ácido fosfórico y nitrato de calcio como se demuestra por la ecuación

380. siguiente:



El residuo insoluble es separado, y la solución clarificada es puesta en reacción con 17 partes adicionales de roca

385. fosfática, pudiendo representarse la reacción por la ecuación siguiente:



Después se toman 133 partes de un diluyente

390. derivado de la siguiente fase II y que contenga 79.4 mols. de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  y 127.2 mols de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  por 1000 mols. de  $\text{H}_2\text{O}$ , se añaden a la amalgama de roca fosfática y ácido en el agitador 1 y se agita dicha amalgama a una temperatura de 30° C próximamente por espacio de otras

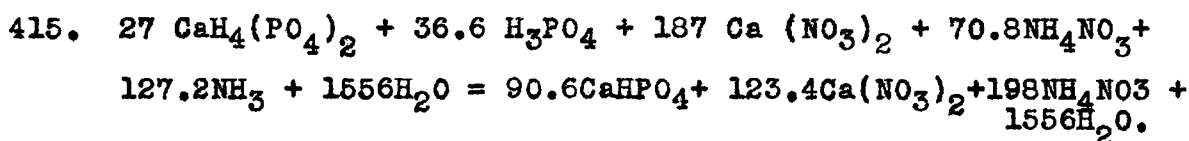
395. tres horas. La amalgama vendrá a contener entonces 27 mols de  $\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2$ , 36.6 mols  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , 187 mols.  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ . y 70.8 mols. de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  por 1556 mols. de  $\text{H}_2\text{O}$ .

Fase (II). Esta amalgama diluida es echada en un amoniacador 3 inyectándose aproximadamente 12 partes  
400. de gas de amoniacado en el espacio de aire cerrado que hay por encima de la mezcla, de manera que se mantenga una atmósfera con una presión parcial de amoniacado, agitándose la mezcla al propio tiempo con bastante violencia para mantener su superficie alterada. Cuando la saturación  
405. de amoniacado llega a ser próximamente de una mitad, se



introduce solución de silicato de sodio en la mezcla o amalgama en una medida correspondiente a 1% del peso total de la mezcla. La temperatura se mantiene a 30° C y se interrumpe la reacción cortando la admisión de

410. amoniaco tan pronto como la mezcla deja de tornarse color amarillo manteca indicador de color clavel que tenga por ejemplo una concentración de ióno hidrogenado de pH=2 por 3. La reacción puede expresarse por la ecuación siguiente:



Existe en realidad en este punto aun cuando no vá representado en la ecuación alrededor de 1 mol. de

420.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  en solución por cada 1000 mols de  $\text{H}_2\text{O}$ .

Los productos de la reacción son pasados por un filtro 3 y 68.5 partes del fosfato di-cálcico son recuperadas o regeneradas y secadas en un secador 6.

En el residuo lavado y húmedo de fosfato di-cálcico de

425. la fase(II) solo queda un 0.25% de  $\text{P}_2\text{O}_5$  inservible.

Fase (III) 133 partes de filtrato o solución son devueltos al agitador 1 como se indica en la anterior fase (I) siendo enviada las 233 partes restantes de la solución al saturador 4 en el que se introducen 15 partes

430. de amoniaco y 19.4 partes de bióxido de carbono. La reacción resultante se demuestra por la ecuación siguiente:

$$79.4 \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + 127.2 \text{NH}_4\text{NO}_3 + 79.4 \text{CO}_2 + 158.8 \text{NH}_3 + 1000 \text{H}_2\text{O} = 79.4 \text{CaCO}_3 + 286 \text{NH}_4\text{NO}_3 + 920.6 \text{H}_2\text{O}.$$

Fase (IV). El carbonato de calcio de la fase

435. III, es separado por filtración de la solución de



nitrate de amonio la cual es luego concentrada por evaporación.

( Fase (V). El carbonato de calcio es mezclado seguidamente y de preferencia a lo sumo con una mitad  
440. de la solución concentrada, granulándose la mezcla de una manera cualquiera conveniente, por ejemplo mediante agitación, mientras está caliente o mediante rociado en una torre 10.

En vez de servirse de amoniaco y de bióxido  
445. de carbono como en la fase III, estas sustancias podrán ser reemplazadas en su totalidad o en parte por un compuesto amoniacal tal como carbonato de amonio, bicarbonato de amonio o carbamato de amonio. Es, sin embargo, recomendable que el amoniaco y el bióxido  
450. de carbono se añadan en la proporción estequiométrica de dos moléculas del primero por una molécula del segundo. El amoniacado en la fase II se puede llevar a cabo de varias maneras, distintas del método anteriormente explicado, como por ejemplo; (1) inyectando burbujitas  
455. de gas de amoniaco directamente en la magna o masa de roca fosfática y ácido agitándose enérgicamente la magna en un mezclador mecánico; (2) disolviendo el amoniaco en la totalidad o en parte del diluyente que se cita en la fase (I) y añadiendo paulatinamente esta  
460. solución a magna de roca fosfática y ácido y agitando enérgicamente al propio tiempo, o (3) agitando la magna o masa de roca fosfática y ácido y amoniacándola mediante inyección de una corriente de aire que contenga una pequeña fracción de amoniaco.



465.

N O T A.

Habiendo ya descrito ampliamente la naturaleza de nuestro invento así como la manera de llevarlo a la práctica, debemos hacer constar que las disposiciones anteriormente descritas son susceptibles de ligeras modificaciones de detalle sin que se altere el principio fundamental del invento y lo que constituye la esencia del mismo y por lo que solicitamos patente de invención por veinte años en España es por: "Un procedimiento para la fabricación de fosfato monocálcico y di-cálcico";

470.

475. caracterizándose por lo siguiente;

1ª.- Por un procedimiento que comprende la descomposición de fosfato tricálcico con ácido nítrico en cantidad suficiente para poner en libertad cuando menos una parte del fosfato contenido en la materia

480. prima en forma de ácido fosfórico libre, y en precipitar sucesivamente fosfato monocálcico y di-cálcico de la solución resultante mediante tratamiento con amoníaco en dos fases.

2ª.- Un procedimiento con arreglo a la

485. reivindicación 1ª en el que el fosfato monocálcico es separado cuando la concentración en ácido fosfórico de la solución madre escasamente rebasa el punto de equilibrio entre las dos fases sólidas, fosfato mono y di-cálcico.

490. 3ª.- Un procedimiento con arreglo a las reivindicaciones 1ª y 2ª en el que la solución o licor madre que queda después de precipitado el fosfato monocálcico es diluida antes de la precipitación del fosfato bicálcico, de cuya manera se reduce al minimum

495. la contaminación del fosfato di-cálcico con  $P_2O_5$



insoluble en citrato.

500. 4<sup>a</sup>.- Un procedimiento con arreglo a la reivindicación 3<sup>a</sup> en el que una parte del nitrato de amonio o de la solución nitrificada de nitrato de calcio y amonio, producida en etapas o fases subsiguientes del procedimiento se utiliza como agente diluyente.

505. 5<sup>a</sup>.- Un procedimiento con arreglo a una cualquiera de las reivindicaciones 1<sup>a</sup> a la 4<sup>a</sup>, en el que la precipitación del fosfato monocálcico o di-cálcico o ambos, es efectuada con amoniaco en forma diluida, por ejemplo, mezclado con un gas inerte o disuelto en el agente de dilución empleado segun las reivindicaciones 3<sup>a</sup> o 4<sup>a</sup>,

510. 6<sup>a</sup>.- Un procedimiento con arreglo a una cualquiera de las reivindicaciones 1<sup>a</sup> a la 5<sup>a</sup> en el que la precipitación del fosfato monocálcico o di-cálcico, o ambos es efectuada en presencia de una pequeña cantidad de un silicato soluble, tal como el silicato de sodio.

515. 7<sup>a</sup>.- Un procedimiento con arreglo a una cualquiera de las reivindicaciones 1<sup>a</sup> a la 6<sup>a</sup> en el que el fosfato tricálcico se descompone añadiendo paulatinamente la materia prima al ácido nítrico, en vez de hacerlo a la inversa.

520. 8<sup>a</sup>.- Un procedimiento con arreglo a la reivindicación 7<sup>a</sup> en el que la adición de la materia prima al ácido es interrumpida en el instante antes de quedar la solución saturada de fosfato monocálcico, eliminándose seguidamente la materia insoluble o ganga y añadiéndose el resto de la materia prima a la solución.

525.



- 9<sup>a</sup>.- Un procedimiento cíclico para la producción de fosfato monocálcico que comprende las fases o etapas siguientes: (1) el reaccionar fosfato tricálcico y fosfato di-cálcico con ácido nítrico; (2) el añadir amoniaco en cantidad suficiente a la mezcla resultante para efectuar materialmente la completa precipitación del fosfato monocálcico con poco o nada de fosfato di-cálcico; (3) el separar el fosfato monocálcico de la solución residuaria; (4) el añadir más amoniaco a la solución residuaria precipitando de esta suerte el fosfato di-cálcico; y el utilizar, cuando menos, una parte del fosfato di-cálcico así producido para reaccionar con ulteriores cantidades de fosfato tricálcico y ácido nítrico de la fase 1.
- 530.
- 535.
540. 10<sup>a</sup>.- Un procedimiento para la producción de fosfato monocálcico que comprende las fases siguientes: (1) reaccionar ácido nítrico y roca fosfática, (2) diluir la magma o masa resultante; (3) añadir amoniaco a la masa; (4) separar de la masa el fosfato monocálcico formado; (5) utilizar una parte de la solución residuaria como agente de dilución en la fase 2; (6) añadir amoniaco a otra parte de la solución residuaria y (7) separar de ella el fosfato di-cálcico formado y devolverlo a la fase 1.
- 545.
550. 11<sup>a</sup>.- Un procedimiento para la producción de fosfato monocálcico y di-cálcico, tal y como queda substancialmente descrito con referencia a los Ejemplos que anteceden y a los dibujos que se acompañan.
555. "Un procedimiento para la fabricación de fosfato monocálcico y dicálcico" según queda substancialmente descrito en la presente memoria e ilustrado en los adjuntos dibujos.



Esta memoria consta de veinte hojas escritas  
por una sola cara.

Madrid, 30 de Octubre de 1931.

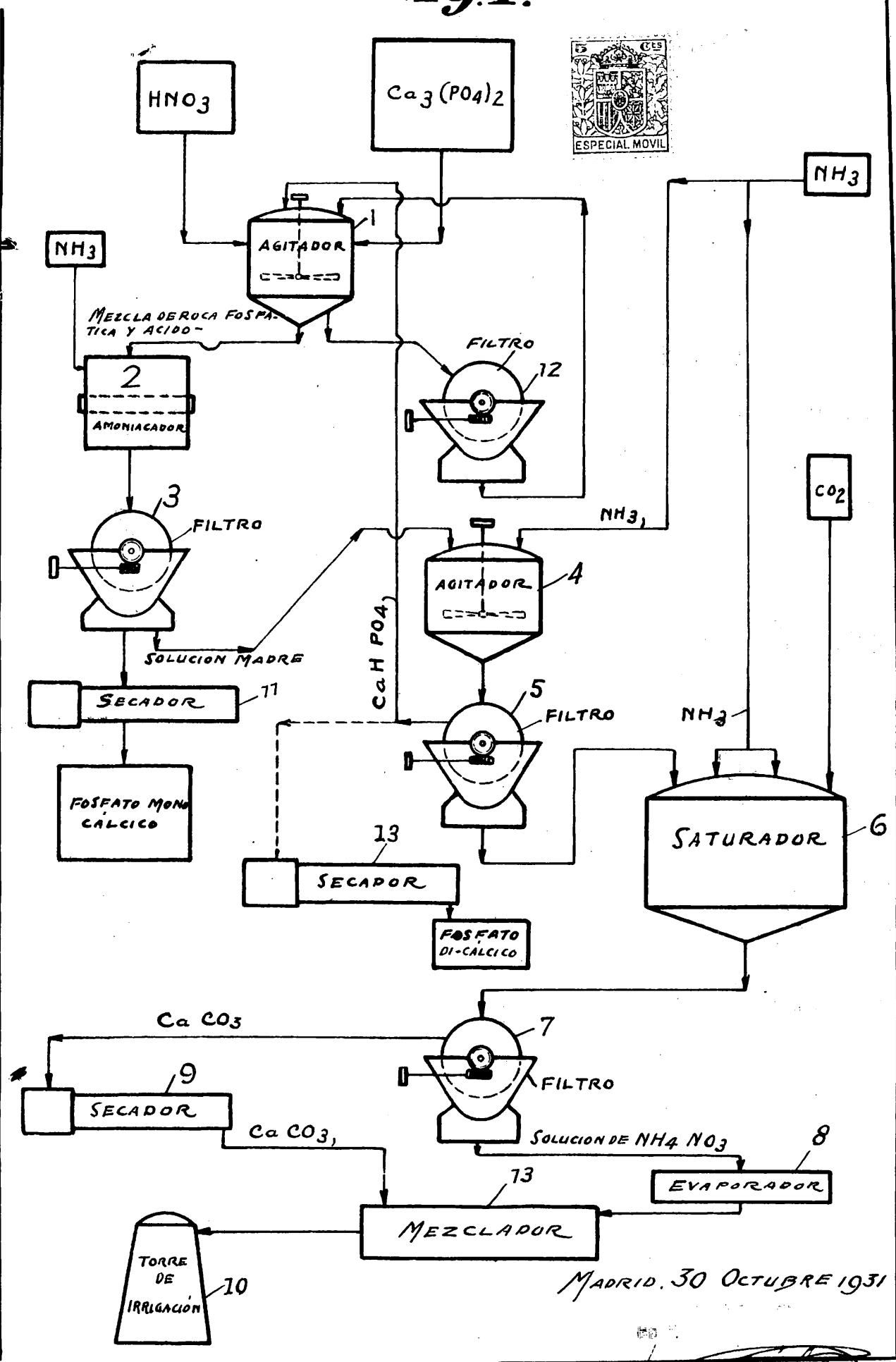
E.I.DU PONT DE NEMOURS &  
C<sup>a</sup> Inc.,

P.P.

124.590

117

Fig. 1.

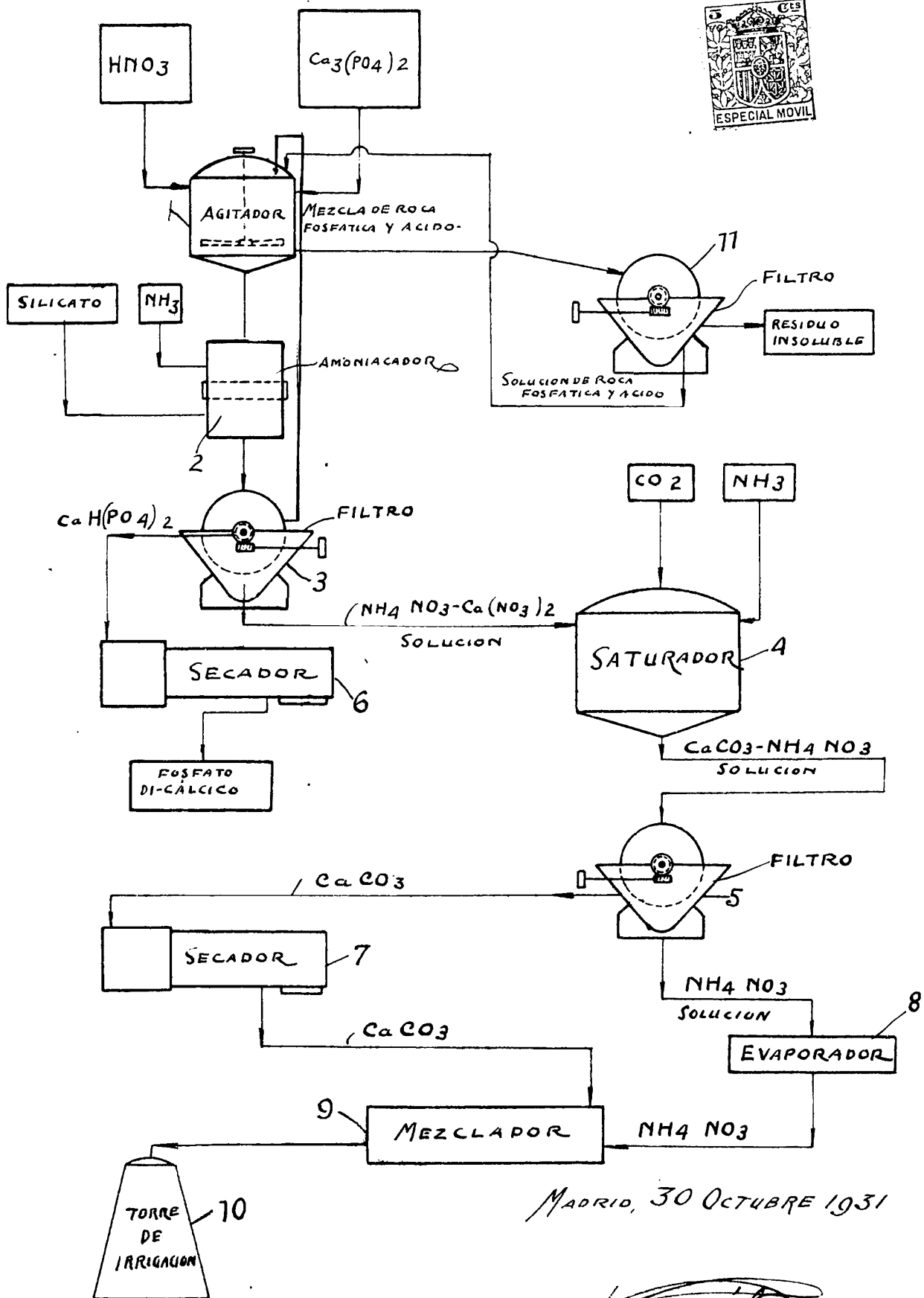


MADRID. 30 OCTUBRE 1931

*J. Amador*

124.530

Fig. 2.



MADRID, 30 OCTUBRE 1931

*Carretero*