

PATENTE ESPAÑOLA

MEMORIA

descriptiva sobre "Procedimiento de fabricación de fertilizantes
partiendo de fosfatos ex bruto"

POR

SOCIETE KREBS & Cie. Kommanditgesellschaft.

DE

ZURICH

Suiza.

160623

PATENTE DE INVENCION



MEMORIA DESCRIPTIVA

sobre:

"Procedimiento de fabricación de fertilizantes partiendo
"de fosfatos en brute".

Solicitante ; SOCIETE KREBS & CIE Kommanditgesellschaft
domiciliados en Zurich, Suiza.

El presente invento se refiere a un procedimiento de fabricación de fertilizantes partiendo de fosfatos en brute, tratándoles con ácidos en forma de anhídridos o en forma gaseosa, de modo que se los transforme, por este tratamiento, en sales de calcio, que cristalizan con el agua y que son higroscópicas.

Entre estos ácidos se encuentran, por ejemplo, el ácido nítrico y el ácido clorhídrico.

Tratando el fosfato en brute con el ácido nítrico, este ácido se transforma en nitrato de calcio, que se cristaliza con el agua formando diferentes cristales, según la cantidad de agua presente, por ejemplo $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$; $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$, y otros, que son todos higroscópicos. Al mismo tiempo el trifosfato de calcio contenido en el fosfato en brute se transforma en mono y bifosfato de

160623

- 8 -



calcio, que son asimilables por las plantas.

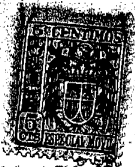
20. Tratando el fosfato en bruto con ácido clorhídrico, este ácido se transforma en cloruro de calcio, que cristaliza con agua formando diferentes cristales, según la cantidad de agua presente, por ejemplo $\text{CaCl}^2 \cdot 6 \text{H}^2\text{O}$; $\text{CaCl}^2 \cdot 4 \text{H}^2\text{O}$ y otros que son todos higroscópicos.

Al mismo tiempo el trifosfato de calcio se transforma en mono y bifosfato cálcico.

25. Ya es conocido tratar fosfatos en bruto con ácidos en soluciones acuosas, por ejemplo, como se describe en la patente de invención depositada el 20 de febrero de 1942 por la misma sociedad solicitante, bajo el número provisional 465.624, por "Procedimiento de fabricación de fertilizantes partiendo de fosfatos en bruto". Según esta
30. técnica se emplea ácido nítrico y ácido clorhídrico.

Los ácidos técnicos ordinarios en solución acuosa, contienen, en general, mucha agua. Así el ácido nítrico contiene alrededor de 50% de agua y el ácido clorhídrico alrededor de 70% de agua. Empleando estos
35. ácidos para la fabricación de abonos partiendo de fosfatos en bruto, hay que secar la mezcla de fosfatos en bruto y de ácido por evaporación de agua para llegar a obtener un producto bastante seco y conveniente para utilizarlo como abono.

40. Este secado es muy difícil de ejecutar industrialmente a causa de la naturaleza higroscópica de estas mezclas, que contienen por ejemplo, nitrato de calcio o cloruro de calcio y se precisa además un gasto de calor para la evaporación del agua, lo que representa un gravamen en el
45. precio de venta del abono.



El presente invento tiene por objeto eliminar estos diversos inconvenientes.

Consiste en transformar los fosfatos en bruto que contienen trifosfato de calcio, en mono y bifosfato cálcico, tratándose estos fosfatos en bruto, en presencia de agua, con ácidos en forma de anhídridos o en estado gaseoso los cuales se transforman, por este tratamiento, en sales de calcio, que cristalizan con el agua y que son higroscópicas.

50.

55.

Gracias a este tratamiento, se puede obtener directamente sin evaporar el agua, o con una evaporación de agua muy reducida, productos que con bastante seces para ser empleados como fertilizantes y que se conservan bien durante su almacenado, empleando un embalaje conveniente.

La presencia del agua es necesaria.

60.

1ª) Para transformar los anhídridos en ácidos por ejemplo para transformar el anhídrido nítrico en ácido nítrico, que transforma en seguida el trifosfato de calcio en mono y bifosfato cálcico.

65.

2ª) Para facilitar la transformación del trifosfato de calcio en mono y bifosfato cálcico, por el ácido formado como se indica anteriormente, o por ácido empleado en estado gaseoso, por ejemplo ácido clorhídrico gaseoso.

70.

3ª) Para suministrar el agua de cristalización de la sal de calcio formada por el ácido presente y el trifosfato de calcio; la cantidad de agua debe corresponder, de preferencia, a la formación de los cristales que hacen el producto lo suficientemente seco y apto para ser utilizado como fertilizante.

75.

El agua necesaria para este tratamiento puede introducirse en el proceso de reacción, ya sea añadiéndola

160623



- 4 -

al fosfato en bruto, e introduciendo sucesivamente agua o vapor de agua en el aparato de reacción, e bien utilizando anhídridos o gases de ácidos que contengan agua, e tambien utilizando una combinación de los medios citados. Se puede tambien introducir el agua necesaria para el tratamiento, mezclando el fosfato en bruto con un ácido tomado en forma de solución acuosa. Este ácido puede ser, bien un ácido auxiliar, o bien el ácido utilizado para la reacción principal, debiendo éste, sin embargo, intervenir en este caso, igualmente, ya sea en forma de anhídrido e bien en estado gaseoso, segun el principio del procedimiento.

85. Empleando anhídridos en forma de óxidos de nitrógeno en el presente procedimiento, es conveniente añadir al mismo tiempo oxígeno, por ejemplo aire a otros productos que puedan oxidar en nitratos los nitritos eventualmente formados.

90. Para facilitar la solubilización del trifosfato de calcio, es conveniente que el fosfato en bruto se trate en forma porosa, a fin de permitir a los gases ácidos penetrar fácilmente en el fosfato.

95. Para obtener esta forma porosa, pueden emplearse métodos conocidos y, por ejemplo, se puede mezclar previamente el fosfato en bruto con un ácido en solución acuosa en cantidad suficiente para obtener una masa esponjosa e interrumpir el amasado antes que el CO_2 se desprenda y antes de que la mezcla haya alcanzado una densidad aparente de 1, como se ha descrito en la solicitud de patente de invención anteriormente indicada (nuestra solicitud de patente n° PV 485.624).

100. La masa esponjosa, al salir del mezclador se trata en seguida con anhídridos de ácidos e con ácidos en forma

105.



gaseosa, las cuales como se indica anteriormente, se transfieren, por este tratamiento en sales de calcio, que cristalizan con el agua y que son higroscópicas.

- Si el fosfato en bruto contiene poco carbonato y da así menos espuma de ácido carbónico, se puede para formar una mezcla espumosa conveniente, añadir al fosfato en bruto, un carbonato, por ejemplo, carbonato de cal. ya sea mezclándolo con el fosfato en bruto, o bien separadamente, al mismo tiempo que el fosfato en bruto y el ácido en solución acuosa.

Ejemplo 1.

- 107 partes de fosfato en bruto y 141 partes de ácido nítrico conteniendo 50,9% de HNO_3 se mezclan en un mezclador. La mezcla se vierte en un aparato de reacción, antes de que tenga una densidad aparente de 1, y se introducen en seguida óxidos de nitrógeno. Al transcurrir alrededor de dos horas la mayor parte del trifosfato de calcio se ha transformado en mono y bifosfato cálcico. Como las reacciones son exotérmicas, la masa se enfría en seguida y se presenta entonces como un producto bastante seco y adecuado para ser empleado como abono, o fertilizante.

El fertilizante obtenido contiene 6,9% de nitrógeno 11,5% de P_2O_5 soluble en agua y 0,5% de P_2O_5 soluble en citrato amónico, es decir, 12% de P_2O_5 asimilable por las plantas.

Ejemplo 2.

- 207 partes de fosfato en bruto y 141 partes de ácido nítrico, conteniendo 50,9% de HNO_3 se han tratado de la misma manera que en el ejemplo 1.

- El fertilizante obtenido contiene 6,9% de nitrógeno 11% de P_2O_5 soluble en el agua y 0,5% de P_2O_5 soluble en

160623

- 6 -



citrate de amonio, es decir, 11,5% de P_2O_5 asimilable por las plantas.

Ejemplo 3.

250 partes de fosfato en bruto y 137 partes de ácido clorhídrico, conteniendo 31,3% de HCl, se trataron de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto que se hace pasar por el aparato de reacción una corriente de ácido clorhídrico gaseoso, en lugar de óxidos de nitrógeno y aire.

El fertilizante obtenido contiene 14% de P_2O_5 soluble en agua y 0,5% de P_2O_5 soluble en citrate amónico, es decir, 14,5% de P_2O_5 asimilable por las plantas.

Para facilitar la solubilización del trifosfato de calcio, aumentando la superficie, es conveniente que el fosfato en bruto sea molido en polvo fino.

150. Se podrá también aumentar la superficie mezclando el fosfato bruto con otros cuerpos que no esterben la solubilidad de P_2O_5 . Se puede, por ejemplo, añadir minerales o productos químicos y en particular superfosfato, fertilizantes nítricos o fertilizantes potásicos; e bien se podrá añadir el producto mismo obtenido por aplicación del procedimiento del presente invento y que vuelve así al circuito de fabricación como producto de recuperación.

La naturaleza de los cuerpos a añadir se puede elegir de tal modo que entre la sal higroscópica de calcio y el cuerpo añadido a medida que se forma esta sal de calcio, se produzca una reacción que transforme este último en un producto no higroscópico o menos higroscópico que la sal de calcio higroscópica. Mezclando, por ejemplo, el fosfato en bruto con el sulfato de potasio y tratando esta mezcla con anhídrido nítrico, en presencia de agua, se forma



previamente ácido nítrico; que ataca en seguida el trifosfato de calcio formando $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. A medida que este último se forma, se transforma por el sulfato de potasio, según la ecuación siguiente:



que son cuerpos no higroscópicos.

Los productos fabricados según el presente invento se conservan mucho mejor durante el almacenado si están en forma de granos comprimidos. La presencia del agua en los productos puede proveer una cimentación del producto en el saco, lo que hace la venta difícil, así como la distribución uniforme sobre el suelo. Para obtener el producto en forma de granos comprimidos se puede emplear cualquier procedimiento adecuado.

180. Se actuará favorablemente en la siguiente forma:

Cuando el tratamiento del fosfato en bruto con anhídridos o ácidos en forma gaseosa se ha terminado, el producto llega a secarse cuando queda terminada la cristalización de las sales con agua. Esta cristalización requiere un

185. tiempo determinado, según la naturaleza de las sales presentes en el producto. Antes de terminarse esta cristalización, el producto tiene todavía cierta viscosidad, y en este momento, se hace pasar el producto entre dos rodillos rotatorios, para laminarlo en placas comprimidas.

1901 De esta manera, la cristalización del producto se lleva a cabo más de prisa, resultando un cuerpo comprimido muy duro; se puede en seguida triturar las placas y tamizar el producto para obtener los granos comprimidos deseados, como se ha descrito en la solicitud de patente precitada.

195. Los granos más pequeños y el polvo se pueden emplear como producto de recuperación.

160623



- 8 -

El producto obtenido por la aplicación del invento es de naturaleza rócida y en ciertos casos podrá atacar los sacos de embalaje. Para evitar este inconveniente eventual se puede añadir amoníaco al producto, ya sea durante o después de la fabricación, según los procedimientos que se describen en la solicitud de patente antedicha.

Los anhídridos de ácidos o los ácidos en forma gaseosa, que no son absorbidos por el fosfato en bruto durante el tratamiento con arreglo al invento pueden ser puestos de nuevo en circulación en la fabricación e introducirlos de nuevo en el mismo aparato de reacción o en otro aparato.

La fabricación de abonos según el presente invento, no se limita al empleo de un solo ácido en forma de gas o de anhídrido. Se pueden también emplear varios ácidos en forma de gases o anhídridos, ya sea mezclados, o añadiéndolos separadamente en cualquier momento durante la fabricación. Por lo menos, uno de estos ácidos en forma de gas o de anhídrido debe tener la facultad de formar una sal higroscópica que cristalice con el agua, mientras que no es preciso que los otros ácidos tengan esta propiedad.

N O T A

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle, en cuanto no altere su principio fundamental. También se hace constar que dicho invento corresponde a una patente francesa presentada en 27 de marzo de 1942, accogiéndose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor y siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita patente



de invención, por veinte años en España; "Procedimiento de fabricación de fertilizantes partiendo de fosfatos en bruto"; caracterizándose por lo siguiente:

230. 1ª.- Procedimiento de fabricación de fertilizantes partiendo de fosfatos en bruto, y de ácidos, caracterizado por el hecho de que los fosfatos en bruto se tratan en presencia de agua con anhídridos de ácidos o con ácidos en estado gaseoso, los cuales tienen la propiedad de transformarse, por este tratamiento, en sales de calcio, que cristalizan con agua y que son higroscópicas.

235. 2ª.- Procedimiento con arreglo a la reivindicación 1ª, caracterizado porque se mezcla, con el fosfato a tratar, el agua necesaria para el tratamiento.

240. 3ª.- Procedimiento con arreglo a la reivindicación 1ª caracterizado porque en el aparato de reacción se introduce el agua necesaria para el tratamiento.

245. 4ª.- Procedimiento con arreglo a la reivindicación 1ª, caracterizado porque en el aparato de reacción se introduce agua en estado líquido o de vapor.

250. 5ª.- Procedimiento con arreglo a la reivindicación 1ª, caracterizándose porque para introducir el agua necesaria para el tratamiento se utiliza un anhídrido que contenga agua.

6ª.- Procedimiento con arreglo a la reivindicación 1ª, caracterizándose porque para introducir el agua necesaria para el tratamiento se utiliza un gas ácido que contenga agua.

255. 7ª.- Procedimiento con arreglo a la reivindicación 1ª, caracterizándose porque para introducir el agua necesaria al tratamiento se mezcla previamente el fosfato en bruto con un ácido empleado en estado de solución

16.0623

10



acuosa.

260.

8^a.- Procedimiento con arreglo a la reivindicación 1^a, caracterizándose por el hecho de que para introducir el agua necesaria para el tratamiento, se utilizan conjuntamente varios de los medios según las reivindicaciones 2 a 7.

265.

9^a.- Procedimiento con arreglo a la reivindicación 1^a caracterizándose por el hecho de que como anhídrido ácido, se utiliza, por lo menos un óxido de nitrógeno.

10^a.- Procedimiento con arreglo a la reivindicación 1^a, caracterizándose por el hecho de que como ácido se utiliza ácido clorhídrico en estado gaseoso.

270.

11^a.- Procedimiento con arreglo a las reivindicaciones 1^a y 9^a, caracterizándose por el hecho de que en el aparato de reacción se introduce oxígeno en forma conveniente, por ejemplo, aire.

275.

12^a.- Procedimiento con arreglo a la reivindicación 1^a, caracterizándose por el hecho de que se pone el fosfato en bruto en forma porosa antes de tratarlo por los anhídridos o por los ácidos en estado gaseoso.

280.

13^a.- Procedimiento con arreglo a las reivindicaciones 1^a y 12^a, caracterizándose por el hecho de que, para obtener una masa esponjosa se mezcla el fosfato en bruto con un ácido en solución acuosa antes de tratarla con los anhídridos ácidos o con ácidos en estado gaseoso.

285.

14^a.- Procedimiento con arreglo a las reivindicaciones 1^a y 12^a, caracterizándose porque para obtener una masa esponjosa se mezcla al fosfato en bruto un carbonato por ejemplo, carbonato de cal.

290.

15^a.- Procedimiento con arreglo a las reivindicaciones 1^a y 12^a, caracterizándose por el hecho de que para obtener una masa esponjosa, se añade al fosfato en bruto un carbonato, por ejemplo, carbonato de cal por separado,

160623



- 11 -

al mismo tiempo que se amasan el fosfato en bruto y el ácido en solución acuosa.

295. 16º.- Procedimiento con arreglo a las reivindicaciones 1, 12 y 13, caracterizándose por el hecho de que la operación de amasar se interrumpe antes de que, por desprendimiento del ácido carbónico, la mezcla haya alcanzado una densidad aparente de 1.

300. 17º.- Procedimiento con arreglo a la reivindicación 1ª, que se caracteriza por el hecho de que se añade al fosfato en bruto, por lo menos un cuerpo que no esterbe la solubilidad del ácido fosfórico del fosfato en bruto.

305. 18º.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 17 caracterizándose por el hecho de que se añade al fosfato en bruto, por lo menos, un cuerpo que reaccione químicamente con las sales higroscópicas de calcio formadas durante la fabricación transformándose en sales menos higroscópicas o no higroscópicas.

310. 19º.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizándose por el hecho de que el producto obtenido por la reacción se transforma en granos comprimidos.

315. 20º.- Procedimiento con arreglo a las reivindicaciones 1ª a 19ª, caracterizándose porque el producto resultante de la reacción se hace pasar entre rodillos rotatorios, para comprimirle en forma de placas cuando todavía se encuentra en un estado en que la cristalización de las sales presentes le hacen adecuado para ser comprimido, y porque las placas obtenidas se trituran y se tamizan los residuos a fin de obtener granos comprimidos que tengan el tamaño o grosor deseado.

320. 21º.- Procedimiento con arreglo a la reivindicación 1ª, caracterizándose por el hecho de que en el curso.

160623



- 12 -

de la fabricación se añade amoniaco a la masa en reacción.

22ª.- Procedimiento con arreglo a la reivindicación 1ª, caracterizándose por el hecho de que se añade amoniaco al producto resultante de la reacción.

325.

23ª.- Procedimiento con arreglo a la reivindicación 1ª, caracterizándose por el hecho de que vuelven a ponerse en circulación en la fabricación de los anhídridos de ácidos o los ácidos en estado gaseoso que no han sido absorbidos anteriormente por el fosfato en bruto.

330.

24ª.- Procedimiento con arreglo a la reivindicación 1ª, caracterizándose por el hecho de que se utiliza una mezcla de anhídridos o de ácidos en estado gaseoso en la que, por lo menos uno de sus elementos posee la propiedad de formar una sal higroscópica que cristaliza con el agua.

335.

25ª.- Procedimiento con arreglo a la reivindicación 1ª, caracterizándose porque se hace reaccionar sucesivamente sobre el fosfato en bruto, varios anhídridos ácidos o ácidos en forma gaseosa, poseyendo por lo menos uno de estos elementos, la propiedad de formar una sal higroscópica que cristaliza con agua.

340.

"Procedimiento de fabricación de fertilizantes partiendo de fosfatos en bruto": tal y como queda substancialmente descrito en la presente memoria, que consta de doce hojas escritas por una sola cara.

345.

Madrid, 9 de marzo de 1943.

SOCIÉTÉ KREBS & CIE.

Kommanditgesellschaft.

Por Poder de J. GÓMEZ ACEBO