



28

1 83868

28 MAY. 1948

1 83868

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

P A T E N T E                    D E                    I N V E N C I O N

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de DE DIRECTIE VAN DE STAATSMIJNEN IN LIMBURG  
(actuando para y en nombre del Estado de Holanda), entidad  
holandesa, establecida en 2, van der Maesenstraat, Heerlen,  
Holanda, por:

"UN METODO DE PREPARAR UN ABONO COMPUESTO PARTIENDO DE UNA  
SOLUCION ACIDA QUE CONTIENE FLUOR, ASI COMO CALCIO Y ACIDO  
FOSFORICO".-

- 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 -

Cuando un fosfato bruto, que contiene flúor,  
se ha reducido por medio de un ácido o una mezcla de ácidos  
adecuados, puede prepararse un abono compuesto que contiene  
fosfato de cal de alta solubilidad en una solución de citrato



28 M

1 83 86 8

con arreglo a la solicitud de patente belga número 368.000, poniendo la solución ácida, obtenida por la reducción y que contiene flúor, así como calcio y ácido fosfórico, en contacto preferentemente continuo con un agente neutralizante en un medio ácido, manteniéndose el valor pH durante el procedimiento neutralizador entre 1,5 y 2,5 con preferencia a 2,0, hirviendo el líquido al mismo pH bajo y sometiénolo a una neutralización subsiguiente, tratamientos todos que no causan ninguna separación de flúor del sistema.

10 En la mencionada solicitud de patente, este método se ilustraba por un ejemplo en el cual un fosfato que contenía flúor se disolvía en ácido nítrico, una parte del nitrato de cal constituido se separaba de la solución, y la lejía madre ácida restante se neutralizaba continuamente con amoníaco en un agente cuyo pH se mantenía a 2,0, tratamiento durante el cual el fosfato bicálcico y el fluoruro cálcico precipitaban casi totalmente. Después, todo el sistema se hervía a un pH de 2,0, y el residuo obtenido se neutralizaba continuamente con amoníaco a un pH de 4,5 aproximadamente.

15 98,2% del fosfato de cal presente en el producto final así obtenido, podría disolverse en una solución de citrato, y prácticamente se componía totalmente de fosfato bicálcico.

20 El método del invento, que se describió en la citada solicitud de patente puede aplicarse a toda solución ácida que contenga flúor, así como calcio y ácido fosfórico con independencia de la proporción molar  $CaO/P_2O_5$  en la solución ácida a neutralizar, y por tanto con independencia de la proporción especial que puede regularse antes de



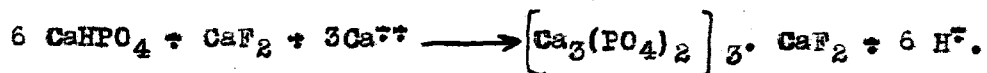
183868

neutralizar, por ejemplo, cristalizando y separando una parte del nitrato de cal o añadiendo una cantidad de ácido fosfórico.

5 Esto particularmente se aplica a la neutralización que se desea en el agente ácido; durante la neutralización es constantemente necesario y suficiente mantener el pH entre 1,5 y 2,5, con preferencia a 2,0 y hervir a los mismos bajos valores de pH.

10 Sin embargo, la proporción de  $\text{CaO/P}_2\text{O}_5$  de la solución a neutralizar ha resultado ser de importancia con miras a la cuestión de hasta qué pH puede realizarse luego sin trastornos la posible neutralización del residuo de la vasija de ebullición.

15 Esto se refiere al hecho ya mencionado con respecto a la solicitud anterior y resultante de investigaciones especiales, de que el sistema de fosfato bicálcico sólido-fluoruro cálcico sólido-calcio, es solo estable en un medio ácido bastante fuerte, y que al llegar a altos valores de pH, el mismo implica la formación de la apatita de flúor tan molesta, según la ecuación siguiente:



25 por cuyo efecto los granos de fosfato bicálcico se revisten de una película de apatita de flúor, insoluble en una solución de citrato, determinando que la solubilidad en citrato del fosfato de cal (que, en efecto, representa una velocidad de solución) se reduzca en grado considerable.

La ecuación muestra que la formación de apatita es estimulada por un pH más alto (una reacción alcalina



1 83 86 8

más fuerte del agente), pero al propio tiempo, que solo se observa tal desventaja si hay presente calcio disuelto.

Por tanto, si la solución ácida, antes de neutralizar, contiene más cal de la necesaria para combinar toda la cantidad de  $P_2O_5$  y F en fosfato bicálcico o fluoruro cálcico respectivamente, de manera que la solución, después del primer proceso de neutralización siga conteniendo algún calcio, es indeseable, al neutralizar el residuo del recipiente de ebullición, llegar a valores de pH altos, para no obtener un producto de solubilidad en citrato considerablemente reducida.

Si, por el contrario, la base es una solución a neutralizar, en la cual la proporción molar  $CaO/P_2O_5$  era tal que el residuo, después de los procesos de neutralización y vaporización no contenga ya calcio disuelto, la neutralización posterior puede efectuarse a un pH más alto si se quiere.

Según el invento es necesario neutralizar el residuo del recipiente de ebullición, que aún contiene algún calcio, que no se combinaba con ácido fosfórico ni con flúor, a un pH entre 3 y 4, al paso que, en el caso contrario, la neutralización posterior puede efectuarse hasta un pH de unos 7.

Cantidades bastante pequeñas de cal disuelta son aquí de gran importancia, según parece de los siguientes datos relativos al producto, obtenidos según el método descrito, partiendo de un líquido de reducción de ácido nítrico de fosfato bruto con un porcentaje de flúor de 3,1%.



1 83 86 8

A una proporción de  $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5 = 1,88$  en la solución, antes de neutralizar la solubilidad en una solución de citrato del producto final resultó subir hasta no menos de 98,15% después de haber sido neutralizada a  $\text{pH} = 6$ .

5 A una proporción de  $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5 = 2,36$ , la solubilidad en citrato resultó haber disminuído a 71,1% siendo las mismas las circunstancias, y sólo a 32,3% si en las mismas circunstancias se aplicó una proporción de  $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5 = 3,36$ .

10 Esta solicitud que corresponde a la presentada en Bélgica, el 3 de junio de 1947, bajo el número 368.001, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

- O - N O T A - O -

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

20 1º. - Un método de preparar un abono compuesto poniendo en solución ácida que contiene flúor, así como calcio y ácido fosfórico, en contacto con preferencia continuo con un agente neutralizante en un medio ácido, manteniéndose el valor  $\text{pH}$  entre 1,5 y 2,5, con preferencia a 2,0,



1 83 86 8

hirviendo el líquido obtenido al mismo valor pH bajo y neu-  
tralizando después el residuo a valor pH más alto; método  
que se caracteriza por una neutralización posterior a un pH  
constante entre 3 y 4, si el residuo aún contiene algo de  
5 calcio no combinado con ácido fosfórico ni flúor al paso  
que, en caso contrario, la neutralización posterior, puede  
efectuarse hasta un valor pH máximo de 7.

2º. - Un método de preparar un abono compues-  
to partiendo de una solución ácida que contiene flúor, así  
10 como calcio y ácido fosfórico.

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

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

Madrid, 28 MAY. 1946

F. A.

Alberto de Elizaburu

Por Poder