



227611

P A T E N T E 227611

D E

I N V E N C I O N

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE FERTILIZANTES FOSFATICOS", a favor de THE LUMMUS COMPANY, de nacionalidad estadounidense, domiciliada en NEW YORK 17, (Estados Unidos de América), Madison Avenue, 385.

= . =

## MEMORIA DESCRIPTIVA

Esta invención se refiere a un método perfeccionado para la producción de superfosfatos y fertilizantes fosfáticos similares.

5. Hasta la fecha los fertilizantes fosfáticos han sido fabricados principalmente por la acidulación de fosfato de roca con un ácido mineral fuerte, de acuerdo con la siguiente ecuación típica:



Cuando ha sido necesario obtener productos de análisis especialmente elevados, la acidulación ha sido efectuada por me-



227611

dio de ácido fosfórico, de acuerdo con la siguiente ecuación típica:



5. En este caso, la gran cantidad necesaria de ácido fosfórico ha sido obtenida haciendo reaccionar dos mol de fosfato de roca con seis mol de ácido sulfúrico. Estos procedimientos de la técnica conocida no han sido enteramente satisfactorios por varias razones. Por ejemplo, ha sido muy difícil prede-terminar con precisión la calidad del producto. Otra desven-taja inherente ha sido la necesidad de emplear relativamente grandes proporciones de ácido por unidad de  $\text{P}_2\text{O}_5$  disponible en el producto. Aun otro problema inherente de los procedi-mientos convencionales es la dificultad de obtener un produc-to que tenga las propiedades físicas deseadas. Asimismo, los fertilizantes fosfáticos producidos convencionalmente han si-  
10. do tales que el producto puede ser amoniado sólo en un grado relativamente limitado.

En general, la presente invención proporciona un pro-cedimiento perfeccionado en el que se elimina las anteriores desventajas.

20. Un objeto particular de la invención es el proporcio-nar un tal procedimiento que es mucho más flexible, haciendo posible producir más fácilmente fertilizantes fosfáticos en una amplia gama de  $\text{P}_2\text{O}_5$  disponible, con precisa predetermina-ción de la calidad particular deseada.

25. Otro objeto es el proporcionar un procedimiento para producir fertilizantes fosfáticos de alta calidad, que van hasta el 55% de  $\text{P}_2\text{O}_5$  disponible, con un ahorro aparente de ácido.

227611

28



Un objeto ulterior es el diseñar un tal procedimiento que requiere tiempos de madurado más cortos y que, de acuerdo con algunas realizaciones, elimina totalmente la necesidad del tratamiento en cava.

5. Aun otro objeto es el diseñar un procedimiento para producir fertilizantes fosfáticos que se amonían en un grado mucho más elevado que los productos convencionales.

10. En general, nuestro procedimiento depende de la hidrólisis de un metafosfato y de la acidulación de un material fertilizante inorgánico y sólido en un procedimiento de manipulación único, en el cual se emplea un medio ácido mineral fuerte para efectuar tanto la hidrólisis como la acidulación. El metafosfato es seleccionado del grupo consistente en los metafosfatos de calcio, potasio y sodio. El material fertilizante inorgánico y sólido es seleccionado del grupo consistente en fosfato de roca, dolomita y caliza. Cualquiera de los ácidos minerales fuertes, esto es, sulfúrico, clorhídrico, nítrico o fosfórico, puede ser empleado.

20. Ya es sabido desde hace tiempo que los metafosfatos de la clase descrita pueden ser hidrolizados en el correspondiente ortofosfato primario, hirviéndolos con agua o poniendo en contacto el metafosfato molido con agua a temperaturas elevadas en presencia de un agente hidrolizante. La reacción es representada por la siguiente ecuación típica:



25. Hemos descubierto que los metafosfatos referidos pueden ser hidrolizados rápidamente bajo ciertas condiciones obtenibles en una práctica de fertilizantes posible comercialmente. En particular, hemos encontrado que mezclando íntimamente un me-



28

tafosfato de la clase descrita con una mezcla de reacción de acidulación, tal como, por ejemplo, una mezcla de fosfato de roca y ácido sulfúrico, que contiene suficiente agua para la acidulación del fosfato de roca y para la hidrólisis del metafosfato, seguida de madurado del producto de reacción, tendrá por resultado la hidrólisis del metafosfato y la producción de un producto fertilizante muy mejorado si los reactivos son empleados en ciertas proporciones.

5.

El ácido no entra de modo reactivo en la hidrólisis.

10.

Al provocar la hidrólisis, el ácido provoca la producción de una gran proporción de ortofosfato primario a partir del metafosfato, y el ácido aun queda disponible para la reacción con el fosfato de roca, dolomita o caliza. Sorprendentemente, la hidrólisis progresa rápidamente incluso si el ácido es

15.

consumido simultáneamente en el proceso de la acidulación. La hidrólisis es iniciada durante el íntimo mezclado de los reactivos, aparentemente como resultado del efecto combinado de acción catalítica del ácido mineral fuerte y del calor exotérmico resultante de la reacción entre el ácido y el fosfato

20.

de roca o material neutralizante inorgánico similar. Hemos descubierto que un tiempo de mezclado de unos pocos segundos hasta unos pocos minutos es adecuado para el procedimiento. Las temperaturas del ácido no son críticas, aunque generalmente es conveniente emplear un tiempo de mezclado del orden

25.

de varios minutos cuando se emplea ácido frío, mientras que el tiempo de mezclado puede ser disminuído de modo correspondiente cuando se utiliza temperaturas de ácido más elevadas.

30.

Para obtener la hidrólisis de acuerdo con la invención, es necesario que el ácido constituya a lo menos el 3% en peso de la mezcla reaccional, y que se emplee suficiente

227311

28 M



fosfato de roca o material fertilizante inorgánico y sólido similar para neutralizar el ácido substancial y completamente. El metafosfato es empleado en proporciones adecuadas para proporcionar una relación en peso de metafosfato a material fertilizante inorgánico de aproximadamente 1:10 a alrededor de 20:1. Así, el metafosfato constituye a lo menos el 10% en peso de los reactivos sólidos, y la proporción de ácido por unidad de  $P_2O_5$  disponible en el producto puede ser hecha mucho menor que con los procedimientos convencionales.

5.

10.

La concentración del producto puede ser predeterminada con precisión por la elección de la proporción relativa de metafosfato empleada. El porcentaje de  $P_2O_5$  disponible en el producto aumenta a medida que la proporción de metafosfato es aumentada, tal como está ilustrado en la siguiente tabla:

15.

% Metafosfato	% Fosfato de roca	% Acido	% $P_2O_5$ disponible del producto
5.0	50.0	35.0	25
33.3	33.3	33.3	30
73.0	15.0	12.0	50
90.5	5.0	4.5	59

La concentración del producto, y asimismo el estado físico del mismo, dependen en parte de la cantidad de agua empleada en la mezcla de reacción. Se comprenderá que la cantidad de agua es determinada por el hecho de que el agua reacciona tanto en la hidrólisis como en la acidulación. Ordinariamente, encontramos ventajoso utilizar a lo menos la cantidad estequiométrica de agua requerida para estas dos reacciones. En algunos casos, la cantidad de agua puede ser disminuída algo por debajo de los valores estequiométricos, con el resultado de que la hidrólisis no puede llegar a completarse en la fase de mezclado del procedimiento. En tales casos, se

20.

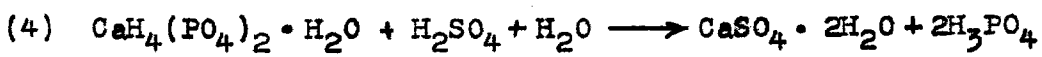
25.



227611

- producirá una hidrólisis ulterior durante la maduración final del producto, ya que el metafosfato tiende a absorber el contenido de humedad residual del producto en la pila. En otras realizaciones del invento, encontramos ventajoso emplear un exceso de agua sobre el valor estequiométrico de manera que los productos suministrados de la zona de mezclado serán más húmedos. Así, podemos emplear una cantidad de agua igual a la proporción estequiométrica requerida para la acidulación del material fertilizante inorgánico más una cantidad de hasta el doble de la cantidad estequiométrica requerida para la hidrólisis del metafosfato. Por ejemplo, si el material fertilizante inorgánico es fosfato de roca y el ácido es ácido sulfúrico, podemos emplear, como cantidad máxima de agua, un mol de agua por cada mol de fosfato tricálcico (ecuación 1) más seis mol de agua por cada mol de metafosfato (un exceso de 100% sobre la ecuación 3).

Cuando el agente hidrolizante es ácido sulfúrico, ácido nítrico o ácido clorhídrico, la hidrólisis del metafosfato es seguida por la descomposición del ortofosfato primario, de acuerdo con la siguiente ecuación típica



En consecuencia, los tres ácidos mencionados convierten el metafosfato en ácido fosfórico que, entonces, es disponible para descomponer el fosfato de roca, dolomita o caliza, dependiendo la extensión de la reacción indicada por la ecuación (4) de la proporción de ácido a metafosfato y de la proporción de agua empleada. En esta fase del procedimiento, el ácido sulfúrico es particularmente ventajoso porque su empleo tiene por resultado un aumento efectivo en la cantidad de



227311 28

ácido disponible para reaccionar con el fosfato de roca o similar. Tal como se aprecia en la ecuación (4), se produce dos mol de ácido fosfórico por cada mol de ácido sulfúrico que reacciona con el ortofosfato primario resultante de la hidrólisis.

5.

El procedimiento general es ilustrado por la Figura 1, donde se apreciará que el paso de amoniación es opcional. En caso deseado, se puede utilizar el mismo equipo empleado para la producción de superfosfato por la acidulación convencional del fosfato de roca. Así, el metafosfato y el fosfato de roca, molidos a finura adecuada, pueden ser suministrados a un mezclador Stedman o similar. El ácido y el agua son añadidos en las apropiadas proporciones y la mezcla reaccional resultante es agitada de manera que los reactivos son puestos en contacto uniforme e íntimamente, haciendo funcionar el mezclador durante un período de unos pocos segundos a unos pocos minutos, según la proporción y temperatura del ácido empleado. El producto de reacción es suministrado, entonces a una cava Sturtevant u otra y retenido en ella durante un período de unos pocos minutos a 24 horas. El producto descargado de la cava es apilado luego para su maduración final durante un término de unos 5 días a aproximadamente 3 meses.

10.

15.

20.

El fosfato de roca, dolomita o caliza tiene que ser predominantemente de una finura de 40 a 80 mallas por cm, pasando substancialmente todo el material por cedazos de 40 mallas por cm. El metafosfato tiene que ser tan fino que el 100% pase por una tela de 3 mallas por cm. Se ha obtenido excelentes resultados con tamaños de partícula del metafosfato variables entre 3 mallas por cm hasta 80 mallas por cm y aún más fino. En general, un tamaño de partícula mayor disminuirá

25.

30.

227611<sup>28</sup>



la velocidad de reacción mientras que un tamaño más pequeño lo aumentará.

5. Tanto la reacción de hidrólisis como la de acidulación son exotérmicas, y, una vez iniciadas, tienden a progresar rápidamente. Las temperaturas de reacción en la fase inicial o de mezclado del procedimiento son algo mayores que las que presentan en la acidulación convencional. Así, la temperatura en la zona de mezclado durante la reacción es del orden de 107 a 149°C, cuando se utiliza ácido sulfúrico, hay
10. que entender que tanto la hidrólisis como la acidulación tienen lugar simultáneamente y que, aunque las reacciones tienden a progresar rápidamente, ambas reacciones aún pueden continuar pasada la zona de mezclado mientras el producto es madurado hasta su forma final.
15. La mezcla reaccional del presente procedimiento es inicialmente muy fluida pero, durante el mezclado, el contenido en agua es consumido rápidamente por la reacción de hidrólisis, y el producto de reacción es convertido progresivamente en una lechada espesa o un sólido húmedo, según las
20. proporciones de los reactivos.
- Los productos producidos de acuerdo con la presente invención tienden a amoniarse hasta un grado mucho más alto por unidad de  $P_2O_5$  que los superfosfatos producidos convencionalmente. Así, mientras por amoniacación de superfosfatos
25. producidos convencionalmente se puede obtener proporciones de nitrógeno-fósforo del orden de 1:5, la amoniacación de nuestros productos tiene por resultado relaciones de nitrógeno-fósforo de hasta 1:1.4. Para la amoniacación, podemos emplear los agentes amoniacadores convencionales, tales como hidróxido de amonio,
30. soluciones acuosas de nitrato amónico-hidróxido amónico,

227611<sup>28</sup> MA



amoníaco anhidro, solución de urea-hidróxido amónico y solución de urea-formaldehído-hidróxido amónico. Los siguientes ejemplos son típicos

E J E M P L O 1.

Partes en peso

5.	Metafosfato de calcio	33
	Fosfato de roca	33
	Acido sulfúrico (60°Be.)	33
	Agua	6

10. El metafosfato cálcico y el fosfato de roca son mezclados en estado seco en un mezclador de artesa accionado a motor, y el agua es añadida entonces mientras se agita continuamente. El ácido sulfúrico, a una temperatura de 52°C, es añadido entonces y el mezclado es continuado durante 1 minuto. La mezcla reaccional pasa de un líquido espeso a una lechada espesa. La temperatura de la mezcla reaccional al final del período de mezclado de 1 minuto es de aproximadamente 113°C.

15. La mezcla reaccional es vertida luego, en un recipiente de cartón y dejada reposar hasta quedar fría a la temperatura ambiente, para simular el paso de cava usual.

20. Veinticuatro horas después de la fabricación, el análisis del producto da:

25.	Humedad	8.03%
	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> total	33.15
	Citrato insoluble P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	4.00
	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> disponible	29.15
	Acido como H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	5.70

E J E M P L O 2.

30. Se mezcla metafosfato cálcico y fosfato de roca en las mismas proporciones que en el ejemplo 1, y luego son humedecidos con 12 partes en peso de agua. Se añade entonces la misma cantidad de ácido sulfúrico de 60°Be. empleada en el ejemplo 1 (33 partes en peso) y la operación de mezclado es



continuada durante un minuto. La temperatura del ácido al ser añadido era de 57°C y la temperatura de la mezcla reaccional al final del período de mezclado de un minuto es de 118°C. El producto es vertido en un recipiente de cartón y dejado reposar hasta que se haya enfriado. 24 horas después de la fabricación, el producto da el análisis:

	Humedad	9.11%
	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> total	30.80
	Citrato insoluble P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2.45
10.	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> disponible	28.35
	Acido como H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	5.70

Después de 12 días, el análisis del producto es:

	Humedad	4.98%
	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> total	30.50
15.	Citrato insoluble P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.30
	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> disponible	30.20
	Acido como H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2.80

Parte del material es ensacado entonces y apilado para determinar si se produce algún endurecimiento adicional. Después de 20 días, el material ensacado aun está en muy buen estado, indicando que se ha obtenido una maduración substancialmente completa dentro del período de 12 días después de la fabricación.

E J E M P L O 3.

25. Parte del producto madurado del ejemplo 2 es colocado en un mezclador de artesa a escala de laboratorio y se le añade solución de hidróxido de amonio (28% NH<sub>3</sub>), durante el mezclado, hasta que ya no se produce reacción de amoniación ulterior. El producto amoniado proporciona el análisis:

30.	Humedad	6.81%
	Nitrógeno	7.53
	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> disponible	27.75
	Basicidad como NaOH	0.80



EJEMPLO 4.

Se repite el ejemplo 3, pero utilizando solución de nitrato amónico-amoniaco anhidro (40.8% de nitrógeno) como agente amoniador. El producto amoniado da el análisis:

5.	Humedad	8.52%
	Nitrógeno	13.65
	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> disponible	20.80
	Basicidad como NaOH	0.80

EJEMPLO 5.

		Partes en peso
10.	Metafosfato cálcico	70.0
	Fosfato de roca	8.0
	Acido sulfúrico (32°Be.)	22.0

Los ingredientes secos son mezclados en un mezclador a escala de laboratorio, luego se añade el ácido, y la mezcla reaccional resultante es mezclada entonces durante un período de aproximadamente 30 segundos. El producto de reacción, en forma de una lechada espesa es vertido entonces en un recipiente de cartón para simular una cava, y se lo deja enfriar a la temperatura ambiente. Después de 4 días, el producto da el siguiente análisis:

20.	Humedad	7.21%
	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> total	46.35
	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> insoluble	2.05
	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> disponible	44.30
25.	Acido como H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1.56

Simultáneamente se efectúa un ejemplo de control empleando 8.5 partes en peso de ácido sulfúrico de 66°Be. y 13.6 partes en peso de agua añadidos separadamente. La muestra de control proporciona el análisis:

30.	Humedad	6.51%
	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> total	48.80
	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> insoluble	2.35
	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> disponible	46.45
	Acido como H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2.16



28

E J E M P L O 6.

Partes en peso

5.	Metafosfato cálcico	70.0
	Dolomita	8.0
	Acido sulfúrico (95.5%)	8.4
	Agua	13.6

El metafosfato y la dolomita son mezclados en un mezclador de artesa a escala de laboratorio motorizado, y luego humedecidos con la cantidad total de agua. Entonces se añade el ácido y se continúa mezclando durante un minuto. La mezcla de reacción al final de este período es una lechada espesa y la temperatura de reacción es de aproximadamente 110°C. La espesa lechada es vertida en un recipiente de cartón, que simula una cava, y dejada reposar hasta que está fría. Entonces el producto es dejado reposar en el recipiente de cartón durante cuatro días, para simular la maduración en pila, después de lo cual el análisis del producto es

10.	Humedad	5.81%
	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> total	47.15
	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> insoluble	1.60
15.	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> disponible	45.55
	Acido como H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.72

E J E M P L O 7.

Se produce un superfosfato normal, que da un análisis de 25% de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> disponible, de acuerdo con la siguiente formulación

20.		Partes en peso
	Metafosfato cálcico	5.35
	Fosfato de roca	53.50
	Acido sulfúrico (95.5%)	33.90
	Agua	7.25

30. Los ingredientes en estado seco, son mezclados en un mezcla-



222011

dor de artesa, se añade el agua y el ácido, y entonces se continúa mezclando durante un minuto. La temperatura de reacción es de aproximadamente 115°C. El producto, en forma de una espesa lechada, es vertido en un recipiente de cartón y dejado reposar durante 4 días a la temperatura ambiente antes del análisis.

5.

E J E M P L O 8.

	Partes en peso
Metafosfato potásico	33
Fosfato de roca	33
Acido sulfúrico (60°Be.)	33
Agua	6

10.

El metafosfato potásico y el fosfato de roca son mezclados en un mezclador de artesa a escala de laboratorio y entonces se les añade el ácido y el agua con una temperatura inicial del ácido de 52°C. Entonces se continúa el mezclado durante aproximadamente un minuto. La temperatura de reacción es de aproximadamente 113°C. El producto, en forma de una lechada espesa, es vertido entonces en un recipiente de cartón y dejada reposar hasta que se enfríe a la temperatura ambiente. El producto es dejado en el recipiente durante 4 días para su maduración final, después de lo cual el análisis es :

15.

20.

Humedad	7.5%
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> total	31.5
Citrato insoluble P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.8
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> disponible	30.7
Potasa	13.0
Acido como H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2.5

25.

E J E M P L O 9.

	Partes en peso
Metafosfato sódico	33
Fosfato de roca	33
Acido sulfúrico (60°Be.)	33
Agua	6

30.



227311

28 M

El procedimiento es el mismo que en el ejemplo 8. La temperatura del ácido es de 52°C, la temperatura de reacción es aproximadamente 113°C. Después de madurado el producto da el análisis:

5.	Humedad	7.5%
	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> total	33.0
	Citrato insoluble P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1.0
	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> disponible	32.0
	Acido como H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2.1

10. E J E M P L O 10.

Partes en peso

Metafosfato cálcico	32.3
Acido nítrico (70%)	35.4
Fosfato de roca	32.3

El metafosfato cálcico y el fosfato de roca son mezclados en un mezclador de artesa motorizado, y el ácido, a 21°C, es añadido entonces. El mezclado es llevado a cabo entonces durante un minuto. La temperatura de reacción es de 66°C. La mezcla reaccional cambia de un líquido espeso a una lechada espesa. El producto es vertido en un recipiente de cartón y dejado enfriar a la temperatura ambiente, para simular un paso de cava, y entonces se le deja permanecer en el recipiente durante dos días, después de lo cual el análisis es:

25.	Humedad	9.96%
	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> total	38.05
	Citrato insoluble P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.70
	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> disponible	37.35
	Nitrógeno total	5.15
	Acidez al anaranjado de metilo	0.30

30. El producto es tamizado con un cedazo de cuatro mallas U.S. Standard y colocado en un mezclador de artesa a es-



22761 128 MA5

cala de laboratorio. Al producto tamizado se le añade entonces 23% en peso de una solución amoniadora consistente en 16.6% de amoníaco anhidro, 16.6% de agua y 66.8% de nitrato amónico. La mezcla reaccional es agitada continuamente en el

5. mezclador hasta que se vuelve completamente sólida, lo cual implica un período de mezclado de algo menos de un minuto. El producto amoniado, el mismo día de ser preparado, da un análisis:

	Humedad	6.33%
10.	Nitrógeno total	11.53
	Nitrógeno del NH <sub>3</sub>	5.25
	Nitrógeno del NO <sub>3</sub>	6.28
	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> total	29.30
	Citrato insoluble P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1.40
15.	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> disponible	27.90
	Basicidad al anaranjado de metilo	0.10

E J E M P L O 11.

		Partes en peso
	Metafosfato cálcico	30.3
	Acido clorhídrico (35%)	39.4
20.	Fosfato de roca	30.3

El metafosfato y el fosfato de roca son mezclados en un mezclador a escala de laboratorio accionado a motor y entonces se añade el ácido a 21°C. Se continúa el mezclado durante un minuto, en cuyo tiempo la mezcla cambia de un líquido espeso a una lechada espesa. La temperatura de reacción es 60°C. Al final del período de mezclado de un minuto, la mezcla reaccional es vertida en un recipiente de cartón y secado a la estufa durante 2 horas a 105°C. Entonces el producto da un análisis:

30.	Humedad	0.23%
	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> total	37.25
	Citrato insoluble P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.20
	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> disponible	37.05
	Acidez al anaranjado de metilo	1.32



227611 28

El producto es tamizado con un cedazo de 4 mallas U.S. Standard, y colocado en un mezclador de artesa. Al producto tamizado se le añade entonces 25.5% de una solución amoniadora consistente en 16.6% de amoníaco anhidro, 16.6% de agua y 66.8% de nitrato amónico. El mezclado es continuado hasta terminar la reacción de amoniación, lo cual requiere aproximadamente 2 minutos. Producido en el mismo día, el producto amoniado da un análisis:

	Humedad	5.69%
10.	Nitrógeno total	9.23
	Nitrógeno de NH <sub>3</sub>	6.23
	Nitrógeno de NO <sub>3</sub>	3.00
	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> total	27.65
	Citrato insoluble P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.45
15.	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> disponible	27.20
	Basicidad al anaranjado de metilo	0.05

Hemos descubierto que, en ciertas realizaciones de la invención, el procedimiento puede ser llevado a la práctica sin fase de tratamiento en cava o una fase equivalente que requiera excavación o desintegración especial. En tales realizaciones, la mezcla reaccional se convierte en un sólido semi-granulado, relativamente seco, durante la fase de mezclado. Para conseguir esto, empleamos ya sea metafosfato cálcico o metafosfato potásico, fosfato de roca, agua y ácido fosfórico, empleando a lo menos una parte en peso, y no más de 20 partes, del metafosfato por parte en peso de fosfato de roca. El ácido es utilizado en proporciones molares para la completa acidulación del fosfato de roca. El agua es empleada para proporcionar la cantidad estequiométrica para la acidulación más 1-2 veces la cantidad estequiométrica para la hidrólisis. Los dos ejemplos siguientes son ilustrativos:



227611<sup>28</sup>

EJEMPLO 12.

Partes en peso

Metafosfato cálcico	28.57
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (77%)	42.86
Fosfato de roca	28.57

5. Los ingredientes secos son mezclados a temperatura ambiente en un mezclador de artesa a escala de laboratorio y luego se añade la solución acuosa de ácido a 41°C. Se continúa mezclando durante 30 segundos, durante cuya operación la mezcla reaccional pasa a ser un sólido seco, semi-granulado.

10. La temperatura de reacción es 71°C.

Después de reposar durante dos días, y sin ningún paso simulado de tratamiento en cava, el producto es un material seco y granular, de excelente estado físico, que presenta el análisis:

15.	Humedad	7.30%
	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> total	53.65
	Citrato insoluble P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	3.77
	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> disponible	49.88
	Acidez como H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> al anaranjado de metilo	6.48

20. EJEMPLO 13.

Metafosfato potásico	28.57
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (77%)	42.86
Fosfato de roca	28.57

25. Los ingredientes secos son mezclados a temperatura ambiente en un mezclador de artesa a escala de laboratorio, y entonces se añade el ácido a 38°C. Se continúa mezclando durante 10 segundos, al final de cuyo tiempo la temperatura de reacción es de 54°C. El producto reaccional es seco y granular.

30. Después de reposar durante dos días a temperatura am-



227611 286

biente, y sin ningún tratamiento de cava simulado, el producto da un análisis:

	Humedad	7.62%
	K <sub>2</sub> O	11.52
5.	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> total	3.12
	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> disponible	49.68
	Acidez como H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> al anaranjado de metilo	7.08

10. En esta realización, es muy ventajoso efectuar el paso de mezclado en un aparato que proporcione una zona de mezclado alargada, alimentando continuamente los reactivos a dicha zona de mezclado, en la cual son convertidos en un sólido grumoso, seco, que es desintegrado durante las últimas fases de mezclado, y el producto es alimentado directamente del mezclador a un transportador adecuado y llevado a la pila o bodega para la maduración. Un aparato adecuado es la amasadera doble a dos hileras.

20. El metafosfato sódico no tiene las mismas propiedades que los metafosfatos cálcico y potásico, y por tanto ordinariamente es necesario un tratamiento de cava o equivalente, excepto en los casos que se explican a continuación.

E J E M P L O 14.

	Metafosfato sódico	28.57
	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (77%)	42.86
	Fosfato de roca	28.57

25. Los ingredientes secos son mezclados a temperatura ambiente en un mezclador de artesa a escala de laboratorio y el ácido es añadido entonces a 66°C. Se continúa el mezclado durante dos minutos, al final de cuyo tiempo, la mezcla reaccional es una lechada espesa. La lechada es vertida en un recipiente de cartón para simular la maduración en cava, y dejada enfriar a temperatura ambiente, y luego dejada reposar a

30.



temperatura ambiente durante dos días. Al final de este período, el producto da un análisis:

5.	Humedad	8.86%
	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> total	52.70
	Citrato insoluble P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1.65
	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> disponible	51.05
	Acidez como H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> al anaranjado de metilo	6.96

10. Se ha indicado que se puede prescindir del tratamiento en cava cuando se utiliza metafosfato cálcico o potásico con ácido fosfórico y fosfato de roca. Hemos encontrado que se puede obtener el mismo resultado, con cualquiera de las formulaciones de la invención, si se añade a los reactivos 0.005-0.1% en peso (basado en el total de los reactivos) de un agente orgánico no iónico de actividad superficial. Con 15. esta adición en cualquiera de los anteriores ejemplos, la mezcla reaccional puede ser convertida en un sólido semi-granular en el mezclador, dentro de los mismos períodos de mezclado requeridos para la hidrólisis y acidulación, si el metafosfato es empleado como a lo menos una parte en peso, y no 20. más de 20 partes en peso, por parte en peso de material fertilizante inorgánico. Aunque el producto, de esta manera, es sólido durante parte de la operación de mezclado, no hay un excesivo aumento de consumo de potencia en el aparato mezclador.

25. Se puede emplear cualquier agente de actividad superficial orgánico y no iónico convencional. Se obtiene excelentes resultados utilizando el "Sterox AJ", producido por Monsanto Chemical Co., St. Louis, Mo., y consistente en un condensado de óxido de etileno-alcohol elevado. Productos similares son los productos de condensación del óxido de etileno 30. con alquilfenoles, alquilfenoxi-polihidroxi-etilen-etanol, pro-



ductos de condensación de óxido de etileno y mercaptan, y similares.

5. El agente de actividad superficial no iónico tiene que ser compatible con el ácido empleado y no ha de volatilizarse substancialmente a la temperatura de reacción que entra en cuenta. Así, no son convenientes los productos de condensación del óxido de etileno y alcoholes inferiores porque se volatilizan en un grado excesivo durante la reacción.

10. Empleando 0.005-0.1% en peso de "Sterox AJ", por ejemplo, en cualquiera de los anteriores ejemplos, la fase de cava puede ser eliminada enteramente. En tales casos, encontramos otra vez ventajoso efectuar toda la reacción en una zona de mezclado alargada, tal como la amasadera doble. El producto grumoso es descargado directamente de la zona de mezclado sobre un transportador adecuado y suministrado al almacenamiento en pila.

15. Aunque es muy ventajoso en otras formulaciones, el agente de actividad superficial, de acuerdo con esta realización, puede ser empleado en la variante especial de los ejemplos 12 y 13, para acortar el tiempo de mezclado y mejorar el estado físico del producto.

20. También hemos encontrado que el procedimiento de la invención puede ser adaptado para el suministro del producto reaccional, directamente de la zona de mezclado a una zona volteadora giratoria, sin pasar por un paso de cava, y sin acondicionamiento especial. Para conseguir esto, empleamos 25. 1-20 partes en peso del metafosfato por parte en peso de fosfato de roca, dolomita o caliza, con agua suficiente para la acidulación completa del fosfato de roca, dolomita, o caliza, 30. más 1-2 veces la cantidad estequiométrica de agua requerida



20751 1 28 MAR 1928

para la completa hidrólisis del metafosfato. El mezclado es efectuado durante 0.5-3 minutos y la mezcla reaccional entonces es volteada para granularla. La mezcla reaccional es suministrada directamente al recipiente giratorio para el volteo, efectuándose este suministro mientras la mezcla de reacción se encuentra substancialmente a su temperatura reaccional de 66-149°C, de modo que el material aun está caliente cuando es volteado por primera vez.

5.

E J E M P L O 15.

10.

La misma composición de ingredientes empleada en el ejemplo 5 es alimentada a la entrada de una amasadera doble. La amasadera es hecha funcionar para mezclar la lechada durante un minuto, alcanzando una temperatura de reacción de más de 66°C. El producto de reacción es suministrado a un

15.

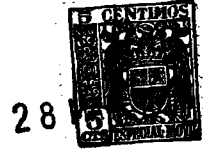
tambor volteador horizontal giratorio y convertido con ello en una forma nodular. El producto nodular es secado en un secadero giratorio de calefacción directa, con los gases secadores a una temperatura de 95-427°C, durante unos pocos minutos para formar una costra sobre los nódulos y luego suministrado a la pila para la maduración. El análisis del producto

20.

es comparable al del ejemplo 5.

25.

La invención, en su esencialidad, puede ser desarrollada en otras formas de realización, que difieran en detalle de las indicadas a título de ejemplo, a las cuales alcanzará igualmente la protección que se recaba. Podrá, pues, llevarse a la práctica con los medios y aparatos más adecuados, por quedar todo ello comprendido en el espíritu de las reivindicaciones.



N O T A

2276

Descrito el objeto de la invención se declara nuevas las siguientes reivindicaciones, con prioridad estadounidense Serial N° 497.525 del 29 de Marzo de 1955.

5. 1. Procedimiento para la producción de fertilizantes fosfáticos, caracterizado porque comprende el combinar metafosfato cálcico, metafosfato potásico o metafosfato sódico en forma granular con fosfato de roca, dolomita o caliza, en forma granular y en presencia de agua y un ácido mineral fuerte.
10. 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se incorpora 1 a 20 partes en peso de dicho metafosfato por parte en peso de dicho fosfato de roca, a una mezcla de fosfato de roca, agua y ácido mineral fuerte, y también se incorpora agua adicional que no exceda de dos veces la proporción estequiométrica requerida para la hidrólisis de dicho metafosfato.
15. 3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado porque el metafosfato y el fosfato de roca son mezclados con agua y ácido fosfórico para proporcionar una lechada reaccional, estando presente el ácido fosfórico en la proporción substancialmente estequiométrica necesaria para la acidulación del fosfato de roca, y siendo la cantidad total de agua empleada igual a la proporción estequiométrica requerida para esta acidulación más 1-2 veces la proporción estequiométrica necesaria para la hidrólisis completa del meta-
- 20.
- 25.

227611

28 MA



fosfato, siendo mezclada dicha lechada reaccional hasta ser convertida en un sólido relativamente seco y no pegajoso, grueso.

4. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque comprende los pasos de combinar (1) un metafosfato granular seleccionado del grupo consistente en metafosfato de calcio, metafosfato de potasio y metafosfato de sodio, (2) un material fertilizante inorgánico granular seleccionado del grupo consistente en fosfato de roca, dolomita y caliza, (3) un ácido mineral fuerte, y (4) agua, para proporcionar una mezcla reaccional en la que la relación en peso de metafosfato a material fertilizante inorgánico es de aproximadamente 1:10 a alrededor de 20:1, constituyendo dicho ácido mineral fuerte a lo menos 3% en peso, pero no está substancialmente en exceso de la proporción estequiométrica requerida para la reacción con dicho material fertilizante inorgánico, y excediendo la cantidad de agua, de la proporción estequiométrica requerida para la acidulación de dicho material fertilizante inorgánico, en 1 a 2 veces la proporción estequiométrica requerida para la hidrólisis de dicho metafosfato, mezclando íntimamente dicho producto reaccional, con lo cual se inicia la hidrólisis de dicho metafosfato en el correspondiente ortofosfato primario, y madurando entonces el producto de reacción resultante para obtener un fertilizante fosfático substancialmente neutralizado, rico en  $P_2O_5$  disponible.
5. Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque el metafosfato granular, primero es mezclado con dicho fertilizante inorgánico y la mezcla, entonces, es combinada con agua y dicho ácido mineral fuerte.

30.

227611<sup>28</sup>



6. Procedimiento según las reivindicaciones 4 o 5, caracterizado porque la cantidad de metafosfato en la mezcla, excede de la cantidad de fertilizante inorgánico.
5. 7. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 4 a 6, caracterizado porque la relación en peso del metafosfato al material fertilizante inorgánico no excede de aproximadamente 10:1, comprendiendo dicha mezcla ácido sulfúrico que efectúa la acidulación y reacciona con el ortofosfato primario resultante para producir ácido fosfórico, siendo madurado el producto de reacción resultante para obtener un fertilizante fosfático substancialmente neutralizado.
10. 8. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el producto de reacción, mientras está en forma de sólido húmedo, es suministrado a una temperatura de 66-149°C, directamente a una zona volteadora giratoria donde es volteado para producir un fertilizante granulado.
15. 9. Procedimiento según cualquiera de las precedentes reivindicaciones, caracterizado porque los ingredientes combinados, en forma de lechada, son mezclados continuamente durante 0.5-3 minutos para efectuar la hidrolización.
20. 10. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque dicha mezcla incluye un agente de actividad superficial orgánico y no iónico que es relativamente no volátil a temperaturas del orden de 149°C, constituyendo dicho agente de actividad superficial 0.005-0.1% en peso de la mezcla reaccional.
25. 11. Procedimiento para la producción de fertilizantes fosfáticos.
30. Según se describe y reivindica en la presente memoria



227611<sup>28 MA</sup>

que consta de veinticinco hojas, foliadas y escritas a máquina por una sola cara, acompañadas de una lámina de dibujos.

Madrid, a 28 de Marzo de 1956.

THE LUMMUS COMPANY

p.a.

**JAIME ISERN MIRALLES**  
**P. P.**

tr:mor  
mp.

28 M



METAFOSFATO CALCICO, POTASICO O SODICO

FOSFATO DE ROCA  
DOLOMITA O CALIZA

ACIDO MINERAL FUERTE

AGUA

MEZCLADO PARA PRODUCIR HIDROLISIS  
Y ACIDULACION SIMULTANEAS

227611

CAVA

GRANULACION

MADURACION  
EN PILA

AMONIACION

ENSACADO

FIG. 1

Madrid, 28 marzo 1956

pp Jaime Ibern