



227612

227612

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

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE FERTILIZANTES MEZCLADOS", a favor de la firma estadounidense THE LUMMUS COMPANY, domiciliada en 385 Madison Avenue, NEW YORK 17, N.Y., Estados Unidos.

=oOo=

MEMORIA DESCRIPTIVA

Esta invención se refiere a un procedimiento perfeccionado para la fabricación de fertilizantes mezclados.

- De acuerdo con la práctica comercial presente, los fertilizantes N-P y N-P-K son producidos usualmente por amoniación de superfosfato con o sin la adición de un ingrediente potásico. En algunos procedimientos, el paso de amoniación es integrado en el conocido procedimiento para la producción de superfosfato cálcico, por acidulación de fosfato de roca. En otros, el superfosfato que ha sido madurado es amoniado en un procedimiento independiente. En todos los casos, la práctica
- 5.
- 10.



ca comercial corriente requiere la producción de superfosfato cálcico a partir del fosfato de roca por acidulación.

- Tales procedimientos tienen varias severas desventajas. En general, la acidulación convencional del fosfato de roca no es un procedimiento comercial muy deseable ya que requiere una engorrosa y cara instalación, emplea grandes cantidades de ácido con respecto al contenido en fósforo disponible del producto, y no es muy flexible en lo que se refiere a la producción de las varias concentraciones diferentes de fertilizantes requeridas por el mercado. El producto del procedimiento de acidulación usualmente tiene que ser madurado durante períodos prolongados a fin de asegurar la terminación completa de las reacciones entre el ácido y el fosfato de roca, y esta maduración tiene por resultado la formación de masas substancialmente sólidas de superfosfato que han de ser desintegradas, a menudo mediante dinamita. Esto ocasiona un indebido retraso de tiempo, y usualmente tiene por consecuencia un serio problema de polvo que pone en peligro la salud de los trabajadores y disminuye el rendimiento de la instalación.
5. Los procedimientos convencionales para la amoniación de los superfosfatos procedentes de tales procedimientos no han tenido un éxito completo. Ha sido difícil efectuar la reacción de amoniación y por élllo no se ha diseñado hasta ahora, aparentemente, ningún equipo satisfactorio para el procedimiento.
10. Además, el producto amoniado no presenta un estado satisfactorio y requiere un tratamiento independiente para su granulación.
15. Un objeto general de la presente invención es la provisión de un procedimiento perfeccionado para la producción de fertilizantes mezclados, mediante el cual la desventaja
- 20.
- 25.
- 30.

7612



que se acaba de describir es vencida ámpliamente.

Otro objeto es la producción de nuevos productos fertilizantes mezclados, los cuales presentan un estado físico altamente perfeccionado.

5. Un objeto ulterior es el diseñar un procedimiento relativamente simple para producir fertilizantes mezclados, ya sea en proceso de lote o continuo, de tal manera que el producto es substancialmente seco, ha reaccionado completamente y está totalmente granulado, de manera que no son necesarios
10. pasos independientes de granulación o maduración. A este respecto, nuestro procedimiento proporciona un método para la manufactura de fertilizantes mezclados completos de tal manera que el procedimiento no requiere que sea interrumpido desde el momento en que las materias primas son combinadas hasta
15. que el producto terminado es cargado en paquetes para la venta.

20. Aún otro objeto es el proporcionar un procedimiento para la obtención de fertilizantes, el cual requiere menos ácido por unidad de material fertilizante disponible en el producto y capaz de producir productos de análisis desusadamente altos.

25. Aún otro objeto es la provisión de un procedimiento para producir fertilizantes que contienen nitrógeno y fósforo disponible en proporción relativamente elevada, con una exacta predeterminación de la relación N:P del producto. A este respecto, de nuestro procedimiento perfeccionado se puede decir que es muy flexible en cuanto que se adapta para producir las ámpliamente variables concentraciones de fertilizantes mezclados actualmente en demanda.

30. Un objeto ulterior de la invención es el proporcio-



227612

nar un tal procedimiento que incluye un nuevo proceso de amoniación, con el cual el aumento de temperatura en la mezcla reaccional durante la amoniación es reducido.

En general, conseguimos estos resultados empleando un

5. metafosfato seleccionado del grupo consistente en metafosfato cálcico, metafosfato potásico y metafosfato sódico, hidrolizando el metafosfato en presencia de un ácido mineral fuerte como agente hidrolizador o catalizador, de manera que el metafosfato es convertido en el correspondiente ortofosfato primario, el cual a su vez puede ser parcial o completamente acidulado por el ácido, y neutralizando substancial y completamente la mezcla reaccional resultante por medio de un agente amoniacador.

15. Los metafosfatos en sí son bien conocidos como materiales fertilizantes para su aplicación directa al suelo, y se reconoce que cuando son aplicados de esta manera los metafosfatos se hidrolizan gradualmente. También es sabido desde hace tiempo que los metafosfatos pueden ser hidrolizados hirviéndolos en agua durante períodos prolongados o poniéndolos en contacto con agua y ácido fosfórico a altas temperaturas en estado molido, en cuyo caso la hidrólisis procede rápidamente. La hidrólisis por tales métodos no es, sin embargo, adecuada para la producción comercial de fertilizantes a causa, por una parte, del tiempo necesario y, por la otra parte, de las excesivamente elevadas temperaturas de partida y de las adversas condiciones del procedimiento.

25. Hemos descubierto que los metafosfatos referidos pueden ser hidrolizados rápidamente a los correspondientes ortofosfatos primarios, en un período de unos pocos segundos a unos pocos minutos, por un procedimiento idealmente apto para

30.



227612

el funcionamiento de instalaciones para la producción comercial de fertilizantes. Para conseguir este objeto, ponemos en contacto el metafosfato con agua y ácido mineral fuerte para formar una lechada en la que la proporción de agua es suficiente para la substancial hidrólisis del metafosfato pero no excede

5. de aproximadamente cinco veces la cantidad estequiométrica necesaria para la hidrólisis completa, y en la cual la relación en peso del ácido al metafosfato está dentro del alcance de 0.1-1.5. La reacción de hidrólisis, una vez iniciada, es exotérmica y procede rápidamente según la siguiente ecuación:
- 10.



Cuando se encuentra presente la proporción estequiométrica de agua necesaria para la hidrólisis completa, la reacción avanzará rápidamente hacia su fin una vez sea iniciada, de manera que substancialmente todo el metafosfato es convertido rápidamente

15. en el correspondiente ortofosfato primario. Aunque los trabajos anteriores con metafosfatos han indicado que la hidrólisis tiene que efectuarse ya sea lentamente ya sea a temperatura inicial elevada, hemos descubierto que el empleo de un ácido mineral fuerte en las proporciones indicadas en la presente, permite que nuestro procedimiento se inicie a bajas tem
- 20.

peraturas obteniendo, no obstante, una velocidad de reacción satisfactoria. Así, cuando se emplea ácido sulfúrico de acuerdo con la invención, la hidrólisis substancialmente completa del metafosfato es efectuada en un período de mezclado de 15

25. segundos a aproximadamente 5 minutos. Cuando se emplea metafosfato cálcico con los otros ácidos minerales fuertes (clorhídrico, nítrico o fosfórico), la reacción de hidrólisis es esencialmente mas lenta. Pero incluso en este caso el tiempo de mezclado que se acaba de mencionar es efectivo para iniciar

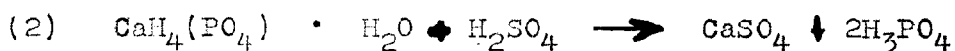


la hidrólisis y efectuarla en una extensión muy material, siendo completada entonces la reacción muy rápidamente cuando la temperatura de la mezcla reaccional es elevada durante la amoniación. El metafosfato potásico y el metafosfato sódico se hidrolizan rápidamente con los ácidos sulfúrico, clorhídrico, nítrico o fosfórico bajo las condiciones del procedimiento y la hidrólisis puede ser llevada substancialmente a término antes de la amoniación simplemente por mezclado durante el relativamente corto período mencionado anteriormente.

- 5.
10. No es necesario llevar la hidrólisis hasta el final antes de la amoniación, ya que la hidrólisis será efectuada durante la amoniación siempre que se emplee la proporción de ácido y agua especificada anteriormente. En todo caso, no obstante, es necesario efectuar un paso de mezclado preliminar, no sólo para iniciar la hidrólisis sino que también para asegurar el contacto íntimo entre el metafosfato, agua y ácido.
- 15.

El ácido mineral fuerte no interviene de por sí en la reacción de hidrólisis. Cuando se emplea ácido sulfúrico, clorhídrico, o nítrico, el ácido original reacciona con el ortofosfato primario resultante de la hidrólisis, produciendo ácido fosfórico. Así, ya sea el ácido original ya sea el ácido fosfórico producido por la acidulación, ya sea ambos, son disponibles para reaccionar con el agente amoniador empleado para neutralizar la mezcla reaccional. Además, si se emplea ácido sulfúrico como agente hidrolizante, se producirá dos moles de ácido fosfórico por cada mol de ácido sulfúrico empleado.

- 20.
- 25.
- 30.



Por tanto, se notará que las reacciones de hidrólisis y de acidulación tienen lugar simultáneamente. Aunque el ácido original es destruído progresivamente, hemos descubierto que ésto no tiene ningún efecto desventajoso materialmente sobre la



reacción de hidrólisis. También hay que notar que es posible emplear tanto más como menos que la proporción estequiométrica de ácido sulfúrico, clorhídrico o nítrico necesaria para la reacción con el ortofosfato primario resultante de la hidrólisis completa del metafosfato. Por consiguiente estamos

5. en condiciones de convertir todo o sólo una porción del ortofosfato primario en ácido fosfórico.

En consecuencia, por las reacciones simultáneas de hidrólisis y de acidulación con ácido sulfúrico, clorhídrico o nítrico como material de partida, estamos en condiciones de:

10. (1) producir el ortofosfato primario sin utilizar ácido, y
(2) producir, a partir del ortofosfato, una cantidad deseada, dentro de una amplia gama, de ácido fosfórico, utilizando para ello el mismo ácido empleado como catalizador para la hidrólisis y consiguiendo una producción de dos mol de ácido

15. fosfórico por cada mol de ácido sulfúrico empleado cuando el último es el agente hidrolizante utilizado.

Empleando una cantidad adecuada de agua para completar substancialmente la hidrólisis del metafosfato, y preferiblemente un ligero exceso para asegurar la hidrólisis completa, la combinación de agua, metafosfato y ácido es una lechada relativamente espesa que puede ser manejada fácilmente en mezcladoras convencionales del tipo de hélice, amasaderas de artesa, etc. A medida que las reacciones de hidrólisis y de acidulación proceden hasta su término, la lechada es convertida en una masa pastosa algo más consistente, que aún es manejada fácilmente por tales dispositivos. Hemos descubierto que si este producto de reacción es neutralizado con un agente que proporciona amoníaco neutralizador, y si la mezcla reaccional es mezclada continuamente durante tal neutraliza-

20.

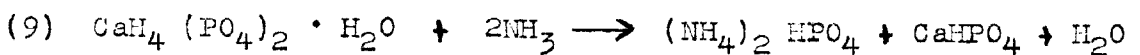
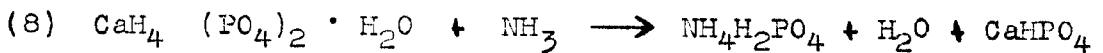
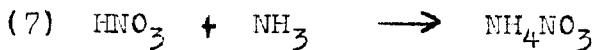
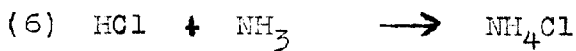
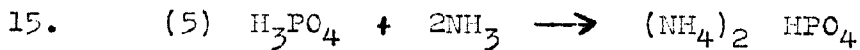
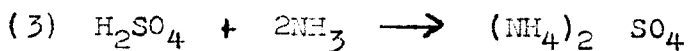
25.

30.



ción, la mezcla es convertida rápidamente en un producto fertilizante substancialmente seco, completamente granular. Para este objeto podemos emplear cualquier agente amoniador adecuado que proporcione amoníaco neutralizador, entre los cuales

5. preferimos el amoníaco anhidro, la solución de hidróxido de amonio, la solución de nitrato amónico-amoníaco anhidro, soluciones de urea-hidróxido de amonio o soluciones de urea-formaldehido-hidróxido amónico. Se apreciará que, a parte del sulfato resultante de la reacción de acidulación, todos los productos de las reacciones de hidrólisis y de acidulación, son susceptibles de amoniados, tal como se ha indicado por las siguientes reacciones típicas:
- 10.



20. Tal como se ha indicado, la cantidad de ácido fosfórico producido como resultado de la acidulación del ortofosfato puede ser predeterminada por la adecuada selección de la proporción de ácido sulfúrico dentro de la gama indicada. Así, si se desea un producto que tenga una mayor proporción de nitrógeno,
25. empleamos más ácido sulfúrico, clorhídrico o nítrico a fin de producir una mayor cantidad de ácido fosfórico para reaccionar con el agente amoniador. Si se emplea ácido fosfórico como agente hidrolizante, la proporción de este ácido utilizada puede ser aumentada por encima de la cantidad necesaria para provocar la hidrólisis, haciendo provisión, así de una mayor
30. amonización y de una más alta proporción de nitrógeno en el



127012

producto. Por otra parte, si se desea un producto que tenga menos nitrógeno disponible con respecto al fósforo disponible, podemos emplear menos ácido, de modo que haya menos ácido fosfórico disponible para la amoniación. En todo caso, es

5.

conveniente utilizar la cantidad adecuada de agente amoniacador para neutralizar substancial y completamente los constituyentes ácidos de la mezcla reaccional. Mientras que ordinariamente se empleará un ligero exceso de agente amoniacador, a veces es permisible un producto ligeramente ácido.

10.

La conversión de la mezcla reaccional en un producto terminado granular, es sorprendentemente abrupta a comparación con los procedimientos convencionales. Así, tal como será explicado a continuación, la conversión de la forma de lechada o pasta en el punto de amoniación en un producto granular,

15.

se produce dentro de un término de incluso 6 segundos de recorrido de la mezcla reaccional a través de una amasadera de artesa. Resulta evidente que esta acción es debida a lo menos en parte al hecho de que, en el momento de la amoniación, la mezcla reaccional tiene un contenido líquido relativamente

20.

elevado y uniformemente distribuido, con el resultado de que los productos de amoniación tienden a formar una especie de masa cristalina que es desintegrada en gránulos o aglomerada por la acción mezcladora o agitadora. Las reacciones que entran en cuenta en nuestro procedimiento son rápidas y exotérmicas,

25.

y proceden rápidamente hasta su término, de modo que la maduración es innecesaria. El calor generado, cuando se emplea las proporciones especificadas, es adecuado para expulsar el exceso de agua presente, excepto cuando se utiliza las más altas proporciones de agua. En consecuencia, podemos enfriar

30.

el producto directamente después de la amoniación y envasar-



lo sin interrumpir la operación.

727612

- La neutralización de una mezcla reaccional que comprenda de materiales fertilizantes ácidos, por medio de agentes amoníadores que ceden amoníaco libre o neutralizante, tiene por resultado el desarrollo de considerables cantidades de calor.
5. Esto es indeseable ya que las otras reacciones que entran en cuenta en nuestro procedimiento son muy exotérmicas, y por ello es más conveniente que el producto pueda ser enfriado rápidamente, y porqué a altas temperaturas puede haber cierta
10. tendencia del contenido fosforoso del producto a volver a la forma no disponible. A fin de reducir la temperatura de reacción al tiempo de la amoniación, preferimos emplear, casi simultáneamente con la amoniación, una sal de fertilizante inorgánico adicional que tenga un calor de solución negativo en la
15. mezcla reaccional. Así, podemos emplear como sal adicional, cloruro potásico, sulfato potásico, nitrato amónico o sulfato amónico. Como que la mezcla de reacción obtenida en nuestro procedimiento antes de la amoniación tiene un considerable contenido líquido, la sal fertilizante adicional es disuelta con la
20. absorción de una considerable cantidad de calor. Por tanto si la sal fertilizante adicional es incorporada en la mezcla de reacción agitando poco antes, o al mismo tiempo que, o inmediatamente después de la amoniación, una porción material del calor generado por las reacciones de amoniación será absorbido
25. en razón del calor negativo de solución de tal ingrediente adicional.

En la fig. 1 se da un gráfico ilustrativo típico, basado sobre el metafosfato cálcico como material de partida. En ella se ha de apreciar que el producto es clasificado antes de enfriarlo y ensacarlo; los finos son recirculados al

30.



227612

procedimiento substancialmente en el punto de amoniación para aumentar el área superficial de los sólidos en este punto.

En caso deseado, el procedimiento puede ser efectuado en lotes, en cualquier tipo adecuado de mezclador de lotes.

5. Pero encontramos ventajoso el emplear un procedimiento continuo en el que los materiales de partida son introducidos continuamente en una zona mezcladora alargada y el producto granular es suministrado continuamente por el extremo de descarga de la zona. Con un método de esta naturaleza, podemos emplear parte de la zona mezcladora para enfriar el producto, de modo que el producto enfriado pueda ser suministrado directamente a los sacos. A fin de que la realización continua de nuestro procedimiento pueda ser comprendida con mayor detalle, se ha ilustrado esquemáticamente un aparato demostrativo en
10. las Figs. 2-4, las cuales:
 15. la Fig. 2 es un esquema del aparato en alzado lateral; la Fig. 3 es una vista en sección vertical tomada en la línea 3-3 de la Fig. 2, y la Fig. 4 es una vista en sección vertical tomada en la línea 4-4 de la Fig. 2.
 20. Tal como se aprecia en la Fig. 2, el aparato empleado es de la naturaleza de una amasadera doble de tres hileras, el cual presenta una hilera superior 1, una hilera intermedia 2 y una hilera inferior 3. Tal como se ve la Fig. 3, cada hilera de la amasadera está provista de dos árboles paralelos 4 que llevan palas de amasadera 5 espaciadas longitudinalmente. Cada hilera de la amasadera está provista de una tapa hermética 6. Los árboles 4 son hechos girar en direcciones contrarias por cualquier medio adecuado, tal como mediante engranajes 7. Las hileras 1-3 están conectadas por secciones verticales 8 y 9 que,
 25. 30.



tal como se aprecia en la Fig. 4, están equipadas de agitadores rotativos 10.

Se establece una lechada de reacción al principio de la hilera 1 alimentando en este punto el metafosfato, ácido y agua continuamente, en las proporciones apropiadas. Las velocidades de alimentación son seleccionadas de modo que el lecho de mezcla reaccional manejado por la amasadera tenga una profundidad considerable, tal como está indicado en la Fig. 3. Las palas de amasadera 5 que giran en direcciones opuestas avanzan la lechada continuamente a lo largo de las hileras, con una continua y vigorosa agitación.

En un punto intermedio después del suministro de la mezcla reaccional a la hilera intermedia 2, se añade cloruro potásico u otra sal fertilizante adecuada que tenga un calor de solución negativo en la mezcla reaccional. En el fondo de la hilera 2 se encuentra en este punto un tubo 11 rociador de fluido amoniador, tal como se indica en las Figs. 2 y 3. El tubo rociador 11 está alineado con la dirección de marcha de la mezcla reaccional y está emplazado con sus aberturas o boquillas rociadoras, las cuales están espaciadas longitudinalmente sobre el tubo, dirigidas hacia arriba, de modo que el agente amoniador fluído suministrado al tubo 11 bajo presión es inyectado de abajo a arriba en el lecho de mezcla reaccional. Se ha previsto un segundo tubo rociador 11a emplazado en un punto de la hilera 2 situado, en el sentido de la corriente, a una distancia (usualmente 457-610 mm) del tubo 11, suficiente para permitir la completa neutralización y granulación del producto inicial. Detrás del tubo 11a se encuentra emplazado un tercer tubo rociador 11b conectado a un manantial adecuado de ácido mineral fuerte.



Los humos son extraídos por las chimeneas 12 y 13, una de ellas dispuesta al final de la zona de mezclado preliminar y la otra al final de la zona de amoniación.

Las Figs. 2-4 ilustran esquemáticamente las características esenciales de una instalación piloto en la cual la presente invención ha sido efectuada y pueden ser tomadas como referencia en algunos de los ejemplos que siguen.

5. Tal como se ha indicado, el mezclado del metafosfato, ácido y agua en las proporciones definidas proporciona una lechada, y el mezclado de la lechada efectúa la hidrólisis. Siendo las hileras 1-3, cada una, de aproximadamente 1219 mm de largo y con palas rotativas 5 que funcionan para hacer avanzar la mezcla reaccional a 610 a 2438 mm por minuto, la hidrólisis del metafosfato será efectuada siempre en una extensión considerable en la hilera 1. Si se emplea ácido sulfúrico y metafosfato cálcico, y el agua no es más de dos veces la cantidad necesaria para la hidrólisis, está quedará terminada en la hilera 1, Si el metafosfato cálcico es empleado con ácido fosfórico, clorhídrico o nítrico, la hidrólisis será correspondientemente más lenta en la hilera 1, pero será completada en la zona de amoniación de la hilera 2. La hidrólisis del metafosfato potásico y sódico puede ser completada fácilmente en la hilera 1 con cualquiera de los cuatro ácidos.

10. Suponiendo que se emplea ácido frío, la mezcla reaccional en el extremo de la hilera 1 ordinariamente estará dentro de la gama de 38-177°C, suponiendo que la temperatura ambiente es la normal en interiores. La temperatura de la reacción de hidrólisis depende del ácido particular empleado, de la cantidad de agua, del tamaño de partícula del metafosfato y de la proporción ácido-metafosfato.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



Se comprenderá que, según la concentración de producto deseada, no es necesario que la hidrólisis sea completada predominantemente antes de la amoniación. El hecho de que la extensión de la hidrólisis pueda ser controlada fácilmente en la zona de mezclado antes de la amoniación, nos permite seleccionar el estado físico de la mezcla reaccional y la temperatura de ésta a medida que la mezcla en reacción entra en la zona de amoniación. Este control es altamente conveniente.

5.

10.

15.

20.

25.

30.

En la práctica actual, encontramos que es ventajoso efectuar una extensiva hidrólisis del metafosfato en la zona de mezclado de la hilera 1 y por tanto las temperaturas de reacción antes de la amoniación son relativamente altas, mientras que tales temperaturas elevadas son una condición favorable en la hidrólisis, no es conveniente empezar la amoniación a temperaturas excesivas. Por consiguiente, rebajamos la temperatura de la mezcla reaccional adicionando el cloruro potásico, u otra sal fertilizante que tiene un calor de solución negativo, substancialmente en el punto de amoniación. En caso deseado, parte del agua empleada puede ser rociada en este punto.

La amoniación también puede ser mejorada haciendo recircular los finos del producto al procedimiento en el punto de amoniación, de modo que se aumenta las áreas superficiales de los sólidos.

La amoniación ha sido siempre un paso difícil en la industria de los fertilizantes a causa de las elevadas pérdidas de amoníaco que se producen normalmente. Encontramos que en nuestro procedimiento la amoniación puede ser mejorada mucho a causa del estado físico de la mezcla reaccional, y a causa de que las reacciones de amoniación son completadas en un tiempo desusadamente corto. Como consecuencia del hecho de que la



7012

mezcla reaccional está en forma de una lechada espesa o una masa pastosa en el momento de adicionarle el amoníaco, estamos en condiciones de inyectar el amoníaco en la mezcla reaccional desde abajo de forma que la tendencia del amoníaco a escaparse es altamente reducida. Cuando se produce la amoniación, la acción mezcladora y cortante de las palas de la amasadera granula inmediatamente el producto.

Los siguientes ejemplos son ilustrativos:

E J E M P L O 1.

10.		Partes en peso
	Metafosfato cálcico	59.4
	Acido sulfúrico (95.5%)	26.6
	Agua	14.0

Los reactivos son combinados en un mezclador del tipo de cuenco a temperatura ambiente y mezclados continuamente durante 30 segundos. En este período la mezcla reaccional se vuelve una masa pastosa y se obtiene una temperatura reaccional de aproximadamente 160°C. Mientras el mezclado es continuado, se añade solución de hidróxido amónico (28% NH₃) en ligero exceso sobre la cantidad que reaccionaría con los constituyentes ácidos de la lechada, efectuándose esta adición por inyección de la solución amoniadora en la parte inferior de la mezcla reaccional. Entonces se continúa mezclando durante otros dos minutos, al cabo de cuyo tiempo el producto es completamente granular. Un día después de la fabricación, el producto da un análisis de 18.5% de nitrógeno, 26.35% de P₂O₅ total y 26.15% de P₂O₅ disponible. La basicidad al anaranjado de metilo, como NaOH, es 4.8. La relación en peso de ácido a metafosfato en la lechada inicial era de 0.42.



227612

E J E M P L O 2.

Partes en peso

	Metafosfato potásico	63.7
	Acido sulfúrico (95.5%)	26.5
5.	Agua	9.8

El procedimiento es el mismo que en el Ejemplo 1, excepto en que se emplea solución de urea-amoniaco (45.5% de N) como agente amoniador. La temperatura reaccional máxima es de 93°C. Cuatro días después de la fabricación, el producto da un análisis de 17.98% de nitrógeno, 29.6% de P₂O₅ disponible y 18.95% de potasa como K₂O. El pH es 7.2. El producto es de aspecto seco, totalmente granular y acuosoluble. La relación en peso de ácido a metafosfato es 0.397 en la lechada original.

15. E J E M P L O 3.

Partes en peso

	Metafosfato sódico	50.2
	Acido sulfúrico (95.5%)	25.3
	Agua	7.7

20. El procedimiento es el mismo que en el ejemplo 1, utilizando 16.8 partes en peso de amoniaco anhidro como agente amoniador. El producto es seco, totalmente granulado, y da un análisis de 14% de nitrógeno y 35% de P₂O₅ disponible. La relación en peso de ácido a metafosfato en la lechada original es 0.48 y la temperatura reaccional máxima es 99°C.

25. E J E M P L O 4.

A fin de ilustrar el proceso generalmente cuando se emplea un ingrediente potásico para producir un producto 1-1-1, se prepara una lechada en un mezclador de cuenco combinado:



Partes en peso

Metafosfato cálcico	21.80
Acido sulfúrico (60°Be.)	15.28
Agua	2.70

5. La relación en peso de ácido a metafosfato es 0.544.

La lechada es mezclada durante 30 segundos, en cuyo tiempo se alcanza una temperatura reaccional de aproximadamente 138°C y la mezcla reaccional se convierte en una masa pastosa. Entonces se añade a esta masa 22.47 partes en peso de cloruro potásico (62% de K₂O) con mezclado continuado durante otros 30 segundos.

10. Entonces la mezcla de reacción es amoniada completamente por inyección en ella de 37.75 partes en peso de una solución amoniadora consistente en 16.6% de amoníaco anhidro, 16.6% de agua y 66.8% de nitrato amónico. Se continúa mezclando durante 2 minutos después de la introducción de la solución amoniadora, con lo que el producto es convertido en una forma totalmente granular. Dos días después de la fabricación, el producto da un análisis:

	Humedad	2.30%
20.	Nitrógeno total	14.68
	P ₂ O ₅ total	15.10
	Citrato insoluble P ₂ O ₅	0.15
	P ₂ O ₅ disponible	14.95
	Potasa como K ₂ O	14.42
25.	Basicidad al anaranjado de metilo como NaOH	2.20

Con miras a la simplicidad, en la Fig. 5 se ha tabulado ejemplos adicionales para ilustrar la posibilidad de realización del procedimiento con otros metafosfatos y ácidos. Todos los ejemplos de la Fig. 5 están basados sobre operaciones



12

realizadas en un mezclador de cuenco, a escala de laboratorio, tal como en los ejemplos 1-4.

Los siguientes ejemplos son tomados del funcionamiento de una fábrica piloto con aparatos esencialmente de acuerdo con las Figs. 2-4;

5.

EJEMPLO 18.

Se produce un producto 13-13-13 en un aparato que tiene las características ilustradas en las Figs. 2-4. Se alimenta continuamente metafosfato cálcico, ácido sulfúrico y agua en el extremo superior, en el sentido de la corriente, de la primera tirada de la amasadera, con velocidades que proporcionan las siguientes proporciones:

10.

Partes en peso

	Metafosfato cálcico	100.0
15.	Acido sulfúrico (60°Be.)	63.9
	Agua	12.0

La mezcla avanza a lo largo de la primera tirada de la amasadera como una lechada que se va espesando, pasando a la segunda tirada en forma de una masa pastosa. La temperatura de la mezcla reaccional en la última fase de la primera tirada es de 132-149°C. El tiempo de recorrido es de aproximadamente un minuto.

20.

Se incorpora una mezcla íntima de cloruro potásico y sulfato amónico en la mezcla reaccional, por alimentación continua al extremo de entrada de la segunda tirada, con una velocidad que proporciona:

25.

Partes en peso

	Cloruro potásico	105.0
	Sulfato amónico	120.0

30.

En un punto de la segunda tirada inmediatamente poste

- rior en el sentido de la corriente, del punto de adición de la mezcla de cloruro potásico-sulfato amónico, se inyecta en la mezcla reaccional un agente amoniador líquido, desde abajo y mediante un tubo rociador dispuesto tal como se ha ilustrado en 11, Figs. 2 y 3. El agente amoniador es alimentado a una velocidad que determina una proporción de 79.5 partes en peso de solución amoniadora. La solución amoniadora consiste en 34% de amoníaco anhidro, 60% de nitrato amónico y 6% de agua. La temperatura de la mezcla reaccional en la zona amoniadora es de 82-104°C. El producto es completamente granular dentro de 305 mm de recorrido después de la primera introducción de agente amoniador. El producto, suministrado directamente de la amasadera está substancialmente libre de polvo, y el 85% de los gránulos son de tamaño menor de 6.5 mm. El análisis del producto dos días después de su fabricación es:

15.	Humedad	0.76
	Nitrógeno total	13.05
	Nitrógeno de NH_3	11.10
	Nitrógeno de NO_3	1.95
20.	P_2O_5 total	13.75
	Citrato insoluble P_2O_5	0.20
	P_2O_5 disponible	13.55
	Potasa como K_2O	13.07
25.	Basicidad al anaranjado de metilo como NaOH	0.30

La formulación es la adecuada para un producto 13-13-13. El análisis indica que la hidrólisis del metafosfato, la acidulación del ortofosfato monocálcico, y la neutralización del producto son substancialmente completas.

30. El producto consiste en gránulos muy duros, de color



12

de melocotón y muy homogéneos en cuanto a su composición. El 85% que pasa por un cedazo de 1.6 mallas por centímetro, tiene un tamaño predominantemente mayor que 1.3 mm y menor que 4.2 mm. El producto está en un estado tal que puede ser ensacado inmediatamente después del tamizado y enfriamiento.

5.

EJEMPLO 19.

Se prepara un producto 20-20-20 alimentando continuamente metafosfato potásico, ácido nítrico y agua al extremo de entrada de la primera tirada de la amasadera a razones suficientes para proporcionar:

10.

	Partes en peso
Metafosfato potásico	33.33
Acido nítrico (70%)	25.41
Agua	10.00

15.

Aunque el mezclado de la lechada resultante en la primera tirada tiene por resultado una hidrólisis a lo menos tan rápida como en el ejemplo 18, la temperatura de la mezcla reaccional suministrada a la segunda tirada es algo menor.

20.

Se alimenta una mezcla íntima de cloruro potásico y urea sólida al extremo de entrada de la segunda tirada de la amasadera a una razón que incorpora estos ingredientes a la mezcla reaccional en las siguientes proporciones:

25.

	Partes en peso
Cloruro potásico	11.12
Urea	22.02

30.

Inmediatamente después, en el sentido de la corriente, de tal adición, se inyecta 7.47 partes en peso de amoníaco anhidro en la mezcla reaccional de la misma manera descrita en el ejemplo 18. La mezcla de reacción otra vez se vuelve completamente granular dentro de 305-457 mm de recorrido des-



pués de la amoniación.

227612

EJEMPLO 20.

5. Se prepara un producto 1-4-4 de la manera siguiente: se alimenta metafosfato cálcico, ácido sulfúrico y agua a la entrada de la primera tirada de la amasadera con velocidades que proporcionan:

	Partes en peso
Metafosfato cálcico	35.50
Acido sulfúrico (60°Be.)	10.00
10. Agua	5.25

La lechada es pasada a través de la primera tirada en 1 minuto aproximadamente, aumentando materialmente de consistencia, y alcanzando una temperatura de 121-132°C.

15. Se alimenta continuamente cloruro potásico a la entrada de la segunda tirada a una razón que proporciona 37.5 partes en peso en la mezcla reaccional. En un punto inmediatamente después de tal adición, se añade una solución amoniadora líquida, de la manera descrita en el ejemplo 18, a una velocidad que proporciona 11.75 partes en peso en la mezcla reaccional.

20. La solución amoniadora consiste en 34% de amoníaco anhidro, 60% de nitrato amónico y 6% de agua. La temperatura en la zona de amoniación es de 82-104°C.

25. El producto queda completamente granulado en 457 mm de recorrido después del punto de amoniación. Un día después de la fabricación, el producto da el análisis:

	Humedad	3.35
	Nitrógeno total	6.05
	Nitrógeno de NH ₃	4.23
	P ₂ O ₅ total	23.90
30.	Citrato insoluble de P ₂ O ₅	0.45



227612

P ₂ O ₅ disponible	23.45
Potasa como K ₂ O	22.94
Basicidad al anaranjado de metilo como NaOH	0.20

5. Refiriéndose a las Figs. 2-4, se ha indicado que se puede efectuar un paso de amoniacación secundario, inyectando el agente amoniador adicional por el tubo 11^a y empleando ácido adicional en este punto. El siguiente ejemplo es típico:
E J E M P L O 21.

10. Se suministra continuamente a la entrada de la primera tirada de la amasadera metafosfato cálcico, ácido sulfúrico y agua a una razón para proporcionar:

	Partes en peso
Metafosfato cálcico	22.25
15. Acido sulfúrico (60°Be.)	14.25
Agua	3.00

Con un tiempo de recorrido de un minuto en la primera tirada, la hidrólisis del metafosfato y la acidulación del ortofosfato monocálcico son substancialmente completas cuando el material de reacción entra en la segunda tirada. El cloruro potásico es alimentado continuamente en la entrada de la segunda tirada para proporcionar 23.50 partes en peso en la mezcla reaccional. La misma solución amoniadora empleada en el ejemplo 20 es inyectada inmediatamente después de la adición del cloruro potásico (por ejemplo, mediante el tubo 11, Fig. 2).
20. En 457 mm de recorrido, el producto es completamente granular.

25. En un punto situado después, en el sentido de la corriente, en la segunda tirada (por ejemplo, mediante los tubos 11^a y 11^b), se inyecta continuamente cantidades adicionales de ácido sulfúrico y solución amoniadora, simultáneamente en el lecho fluyente y agitado de producto granular para
30.



proporcionar 15.45 partes en peso de ácido sulfúrico de 60°Be. adicional y 12.00 partes en peso de solución amoniadora adicional. El ácido y solución amoniadora adicionales reaccionan para formar sulfato amónico que, junto con el nitrato amónico de la solución, se depositan como un revestimiento sobre los gránulos, del producto. El producto resultante da un análisis aproximado de 14-14-14.

5. En los anteriores ejemplos, el metafosfato empleado está en forma de partículas que no exceden de 3.2 mm. La rapidez de la hidrólisis aumenta con tamaños de partícula decrecientes, y se obtiene resultados excelentes con un metafosfato que tiene predominantemente un tamaño de 0.73 mm.

10. Con miras a la simplicidad, en cada uno de los ejemplos se ha empleado solamente un ácido individual y un sólo metafosfato. Se sobrentiende que se puede emplear combinaciones de los metafosfatos y de los ácidos. Así, si se desea obtener un contenido determinado en potasa en el producto terminado, el metafosfato cálcico puede ser suplementado con metafosfato potásico. Aunque generalmente es conveniente depender del calor de amoniación para completar la hidrólisis, en los casos en que quede metafosfato cálcico sin hidrolizar al final del paso de mezclado preliminar, se entiende que se puede suministrar calor a la lechada inicial, en caso deseado. En algunos casos, el calor puede ser suministrado utilizando ácido 15. 20. 25. 30. ácido túbio, agua caliente o vapor. Hemos encontrado que cuando se emplea ácido sulfúrico, es conveniente utilizar una solución acuosa de ácido y vapor añadido independientemente, manteniendo el agua adicionada dentro de la gama de 20-60% del peso combinado del ácido acuoso y agua adicional. Cuando se realiza ésto, se obtiene el mayor calor de solución posible



del ácido sulfúrico durante el mezclado inicial de la lechada, y la rapidez de la hidrólisis es aumentada de modo correspondiente. Esto es característico de los ejemplos indicados en los que se emplea ácido sulfúrico.

5. La invención, en su esencialidad, podrá ser desarrollada en otras variantes que difieran en detalle de las indicadas y a las cuales alcanzará igualmente la protección que se recaba. Podrá, pues, ser desarrollada con los medios y aparatos más adecuados, por quedar todo ello comprendido en el espíritu de las reivindicaciones.
- 10.



N O T A

Descrito el invento se declara nuevas las siguientes reivindicaciones, con prioridad estadounidense número Serial 497 785, de 29 Marzo 1955:

5 1. Procedimiento para la producción de fertilizantes mezclados, caracterizado porque comprende el mezclar metafosfato cálcico, metafosfato potásico o metafosfato sódico con agua, en presencia de un ácido mineral fuerte como agente hidrolizante o catalizador, de manera que el metafosfato es convertido en el correspondiente ortofosfato primario que, 10 a su vez, es acidulado parcial o completamente por el ácido, y el neutralizar substancial y completamente la mezcla reaccional resultante por medio de un agente amoniador.

15 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque comprende el combinar metafosfato cálcico, metafosfato potásico o metafosfato sódico con agua, un ácido mineral fuerte y un agente amoniador en proporciones tales que suministran una relación en peso de ácido a metafosfato comprendida en el alcance de 0.1-1.5, un contenido en agua dentro del alcance de 1-5 veces la cantidad estequiométrica necesaria para la hidrólisis completa del metafosfato, y un 20 contenido en amoníaco neutralizante suficiente para la substancial y completa neutralización de los constituyentes ácidos de la mezcla reaccional, y el mezclar continua e íntimamente la mezcla reaccional resultante para efectuar la hidrólisis del metafosfato al correspondiente ortofosfato primario, 25



y el neutralizar y granular el producto.

5 3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque el metafosfato es mezclado con agua y el ácido mineral fuerte para formar una lechada que tiene un contenido en agua comprendido dentro del alcance de 1-2 veces la cantidad estequiométrica necesaria para la completa hidrólisis del metafosfato, y dicha lechada es mezclada íntimamente para iniciar la hidrólisis del metafosfato, incorporándose en la mezcla reaccional resultante amoníaco neutralizador suficiente para la neutralización substancialmente completa de los constituyentes ácidos de la mezcla reaccional, y agua adicional no excedente de aproximadamente tres veces dicha cantidad estequiométrica.

15 4. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1-3, caracterizado porque el metafosfato, agua y ácido sulfúrico son mezclados íntimamente como una lechada durante unos 15 segundos a varios minutos para efectuar la hidrólisis substancialmente completa del metafosfato al correspondiente ortofosfato primario, y la acidulación del ortofosfato para producir ácido fosfórico.

20 5. Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque la cantidad de ácido sulfúrico empleada es materialmente menor que la cantidad estequiométrica necesaria para la acidulación completa del ortofosfato primario resultante de la hidrólisis completa del metafosfato.

25 6. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1-5, caracterizado porque se incorpora a la mezcla reaccional una sal fertilizante inorgánica que tiene un calor de disolución negativo en dicha mezcla reaccional.

30 7. Procedimiento según la reivindicación 6, carac-



terizado porque dicha sal es cloruro potásico, sulfato potásico, sulfato amónico o nitrato amónico.

5 8. Procedimiento según la reivindicación 6 o 7, caracterizado porque el metafosfato, agua y ácido son avanzados en forma de una lechada a lo largo de una zona de mezcla alargada, con agitación continua para iniciar dicha hidrólisis, y se incorpora la citada sal y un agente amonificador en la mezcla reaccional a medida que ésta avanza a lo largo de la referida zona.

10 9. Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque dicha sal es incorporada a la mezcla reaccional inmediatamente antes de la incorporación del agente amonificador.

15 10. Procedimiento según la reivindicación 8 o 9, caracterizado porque la zona de mezclado alargada presenta la disposición de un lecho de lechada de profundidad substancial, y dicho agente amonificador es incorporado a la lechada por inyección en el lecho de lechada desde abajo y a lo largo de la línea de recorrido de la lechada.

20 11. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1-10, caracterizado porque se añade una cantidad de dicho agente amonificador suficiente para neutralizar completamente los constituyentes ácidos de la mezcla reaccional, y ésta es avanzada entonces a través de una zona de mezclado
25 con agitación continua para efectuar la simultánea neutralización de la mezcla reaccional y la granulación del producto, añadiéndose entonces una cantidad adicional de agente amonificador y una cantidad de ácido mineral fuerte suficiente para reaccionar completamente con dicho agente amonificador adicional,
30 siendo avanzado nuevamente dicho producto a través de



227612

una zona de mezclado con agitación para efectuar dicha reacción completa.

5 12. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se mezcla metafosfato cálcico con ácido sulfúrico y agua para formar una lechada, y esta lechada es mezclada íntimamente para producir la hidrólisis del metafosfato para formar ortofosfato monocálcico, y la acidulación del ortofosfato para producir ácido fosfórico, incorporándose cloruro potásico y el citado agente amoniador a la mezcla
10 reaccional resultante, y continuando la operación de mezclado para efectuar la neutralización y granulación del producto.

13. Procedimiento para la producción de fertilizantes mezclados.

15 Según se describe y reivindica en la presenta memoria descriptiva que consta de 28 hojas, foliadas y mecanografiadas por una sola cara, acompañada de 2 láminas de dibujos.

Madrid, 28 de Marzo 1956

THE LUMNUS COMPANY

p.a.

JAMES IVERN MIRALLES
P.P.

N:MO

227612

FIG. 1.

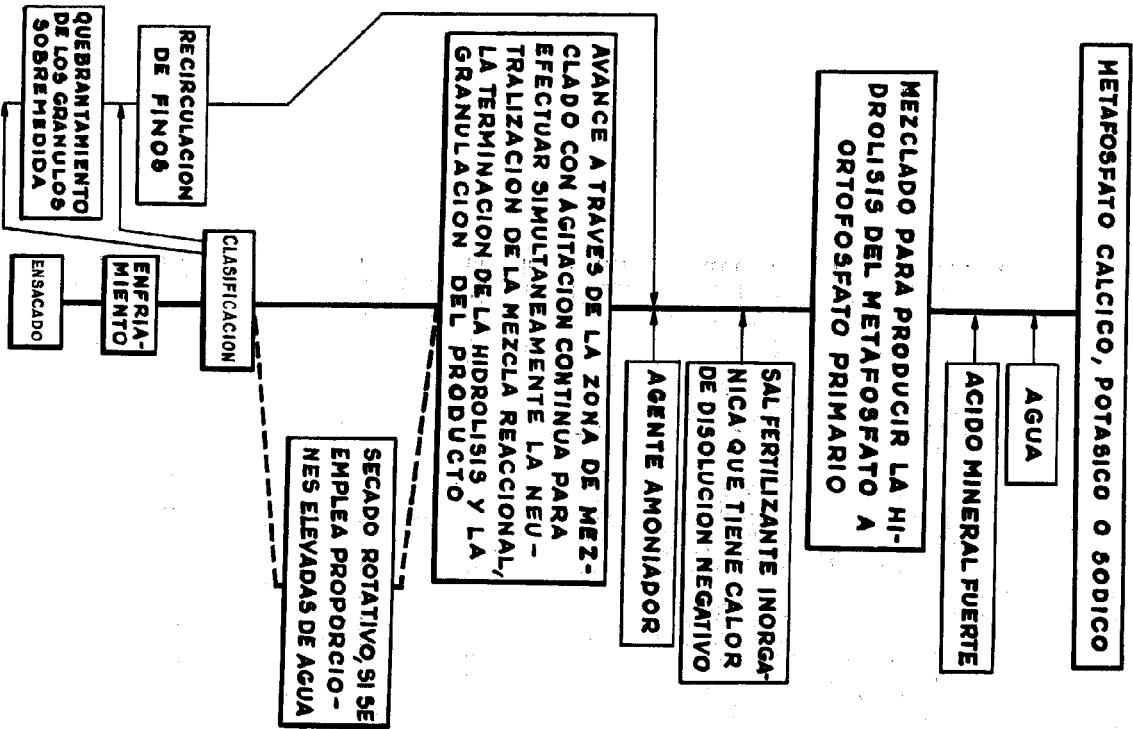
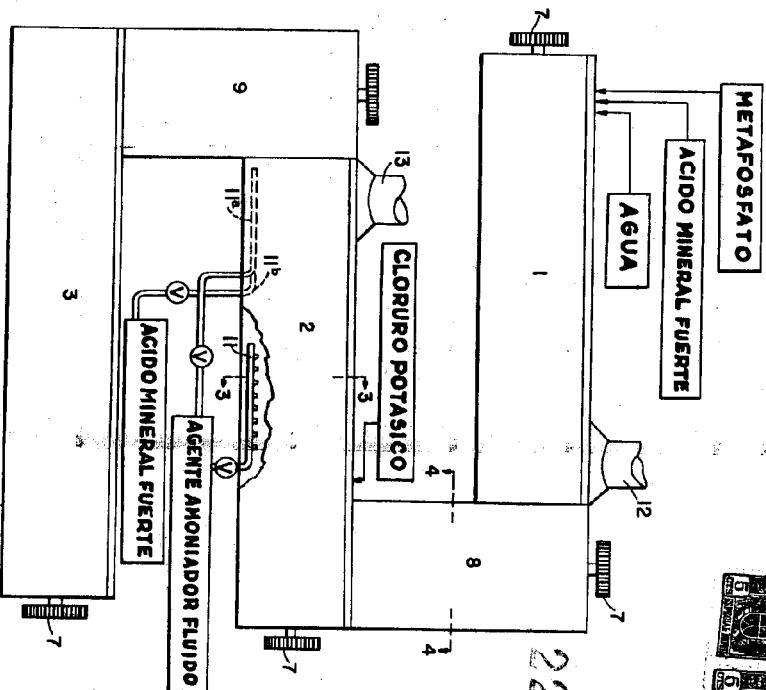


FIG 2



227612

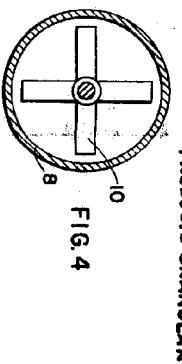
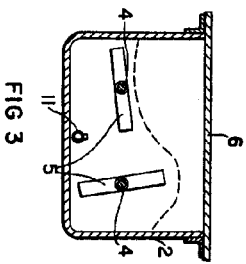


FIG 3

FIG 4

PRODUCTO GRANULAR

Madrid, Marzo 1966
P. Jaime Irujo



FIG. 5

EJEMPLO	PARTES EN PESO										DISPONIBILIDAD EN %, DEL PRODUCTO			RELACION DE ACIDO A META-FOSFATO
	CaPO ₄	KPO ₃	NaPO ₃	95.5% H ₂ SO ₄	38% HCl	70% HNO ₃	75% H ₃ PO ₄	H ₂ O	AGENTE AMONIADOR	N	P ₂ O ₅	K ₂ O		
5	68.30			7.60				13.00	11.10	5.5	43.5		0.1	
6	29.70			46.50				9.90	17.90	14.5	19.0		1.5	
7	69.57				18.31			2.56	9.56	4.7	44.5		0.1	
8	72.50					10.36		11.38	5.76	4.5	46.5		0.1	
9	28.21					60.38			11.41	21.0	20.5		1.5	
10	74.07							12.36	3.70	1.9	52.7		0.1	
11	29.37						58.73		11.90	10.6	20.4		1.5	
12		69.57			18.31			4.56	9.56	4.7	44.9	27.9	0.1	
13		35.01				26.69		10.50	27.8	20.0	23.6	15.7	0.5	
14		29.37					58.73		11.90	10.6	19.1	12.7	1.5	
15			69.57		18.31			2.56	9.56	4.7	44.9		1	
16			28.21			60.38			11.41	21.0	20.7		1.5	
17			29.37			58.73			11.90	10.6	20.6		1.5	

NOTA: LA SOLUCION "D" CONSISTE EN 34% DE AMONIACO ANHIDRO, 60% DE NITRATO DE AMONIO Y 6% DE AGUA.

227612

Madrid, Marzo 1956
 Pp. Jaime Isern