

285157:



285157

MEMORIA DESCRIPTIVA

DE

UNA PATENTE DE INVENCION, POR VEINTE AÑOS, EN ESPAÑA,
A FAVOR DE COMPAGNIE DE SAINT-GOBAIN, DE NACIONALIDAD
FRANCESA, RESIDENTE EN NEUILLY-SUR-SEINE. (FRANCIA),
Boulevard Victor Hugo, nº 62.

sobre:

"PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE ABONOS A BASE DE FOS-
FATOS DE AMONIACO".



La presente invención, en la que han participado los señores BIGOT y MORAILLON, tiene por objeto la fabricación de abonos complejos granulados, con elevada proporción de fosfatos mono-y diamónico, comprendiendo el procedimiento la neutralización en varias fases y por medio de amoníaco gaseoso, licuado o en solución acuosa, de ácido fosfórico solo o mezclado con otros ácidos, la granulación del producto de la reacción y el ajuste final del contenido de nitrógeno del abono en la fase de granulación.

La fabricación de abonos complejos a base de fosfato mono-y diamónico por neutralización por NH_3 del PO_4H_3 solo o mezclado con otros ácidos, es realizada corrientemente.

Un procedimiento conocido consistente en neutralizar, en tres cubas dispuestas en serie, el ácido por el amoníaco en condiciones conocidas de pH, de temperatura y de concentración. En la primera cuba, la proporción NH_3/PO_4 es llevada al valor de 0,85 a 1,00 a una temperatura de 100°C-110°C. En la segunda, esta proporción puede alcanzar un máximo de 1,83 a una temperatura de menos de 110°C, en tanto que en la tercera cuba tiene lugar una homogenización y ajuste de la temperatura a menos de 85°C.

Para permitir la agitación, la absorción del amoníaco y la granulación, la papilla que sale de la segunda cuba debe tener un porcentaje de agua comprendido entre el 15 y el 20%. Una introducción de SO_4H_2 en la primera cuba permite aumentar el contenido de nitrógeno, pero el porcentaje de agua necesario se hace entonces del 20 al 25% según el porcentaje de SO_4H_2 . Una introducción de otros componentes tales como ClK , NO_3 , NH_4 , urea, etc. puede ser efectuada en el curso de un nuevo ciclo del producto en el granulador.

En el procedimiento antes citado, al no tener lugar la amoníación más que en las cubas, en fase de papilla, es necesario disponer de porcentajes de agua importantes para mantener una fluidez suficiente; la

285157



fase final de amoniación está así impuesta a priori para una fórmula dada de abono. La admisión de estas papillas en la instalación de granulación y de secado entraña un nuevo ciclo importante del producto para permitir una granulación satisfactoria. De ello resulta una instalación de grandes dimensiones, un consumo elevado de calorías, una pérdida apreciable de amoníaco durante el secado que limita los valores de la proporción NH_3/PO_4 accesibles.

La presente invención prevé regular la amoniación de la papilla en cubas con valores que corresponden al máximo de fluidez de las papillas, y completar la amoniación o, por el contrario, provocar una reacidificación en fase pastosa en el momento de la granulación.

Esta técnica se apoya sobre las diferencias de solubilidad conocidas de los fosfatos de amoníaco según su grado de neutralización. La proporción de neutralización es definida como la proporción molecular del amoníaco combinado con el PO_4H_2 con el PO_4H_3 total. La solubilidad prácticamente total en ácido fosfórico decrece progresivamente hasta la proporción de neutralización 1,04 para aumentar seguidamente y pasar por un nuevo máximo para una proporción 1,5 que corresponde a proporciones aproximadamente equivalentes de mono y de diamónico, y luego decrece de nuevo hasta y más allá del diamónico (proporción 2).

Cuando se consideran, no los líquidos, sino papillas que contienen en suspensión sales cristalizadas, aunque también impurezas precipitadas, se encuentran de nuevo aproximadamente las mismas zonas de fluidez mínima y máxima, o lo que es lo mismo, porcentajes de agua más o menos elevados para una fluidez dada.

El efecto persiste con descajes limitados de las proporciones críticas, en presencia de cantidades, incluso importantes, de sulfato de amoníaco, de nitrato de amoníaco, de cloruro, etc...

La Solicitante ha determinado, para los principales equilibrios y para cada fórmula deseada de fertilizante, las variaciones del porten-

285167



taje de agua de las papillas de fluidez constante, en el curso de la neutralización. A título de ejemplo, en el caso del ácido fosfórico solo obtenido por vía húmeda y proveniente del tratamiento del fosfato de Marruecos al 75%, se obtienen los porcentajes de agua siguientes para una fluidez constante de la papilla, fluidez considerada suficiente para permitir la absorción de amoníaco en las cubas y la granulación por capas sucesivas:

	Proporción NH_3PO_4	:	0,75		$\text{H}_2\text{O}\%$:	14,00
	"	"	0,85		"	"	18,10
10	"	"	1,00		"	"	22,20
	"	"	1,25		"	"	15,50
	"	"	1,50		"	"	10,20
	"	"	1,85		"	"	20,80

Sobre estas bases de neutralización en fase fluida se opera en dos fases: en la primera fase, en la que se trabaja en medio ácido, tiene lugar la fijación en ebullición de grandes cantidades de amoníaco. El porcentaje de agua debe ser tal, en la primera fase, que un valor mínimo de este porcentaje sea alcanzado en la última fase, teniendo en cuenta las modificaciones del balance de agua provocadas por la evaporación de agua y la fijación de amoníaco anhidro. La proporción de neutralización de la primera fase es adaptada para mantener una fluidez propicia a la saturación por NH_3 con este porcentaje de agua. Esta proporción es preferiblemente de 0,80, pero puede variar entre 0,70 y 0,85 según el tipo de fabricación.

La segunda fase de neutralización se sitúa normalmente en la zona de fluidez máxima de las mezclas de fosfato mono- y diamónico. Esta proporción está, como se ha dicho, en las proximidades de 1,50, pero puede variar entre 1,35 y 1,60, según los tipos de fabricación. Conviene observar que esta última fase se realiza preferentemente por debajo de la temperatura de ebullición.

28515



Es evidente que estas proporciones, una vez determinadas para una fórmula buscada y materias primas dadas, no experimenta modificación en el curso de la fabricación.

5 La papilla que sale de la última fase de neutralización es mezclada al producto devuelto al ciclo en el granulador y puede, entonces, sufrir un complemento de amoniación, o bien una reacidificación. El complemento de amoniación recae sobre una proporción suficientemente débil del amoniaco total para poder, si se desea, alcanzar porcentajes elevados de fosfato diamónico (Del 90% y más) sin tener que
10 emplear una instalación demasiado voluminosa y sin desprendimiento indeseable de amoniaco.

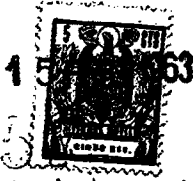
Según una variante de realización, el procedimiento de reacidificación se caracteriza por el empleo, como materia ácida, de uno de los ácidos o de la mezcla de ácidos que participan en la reacción.
15 Como ácido se utilizarán los ácidos sulfúrico, fosfórico, superfosfórico o nítrico, o mezclas de estos.

En otro modo de puesta en práctica de la invención, se utiliza como materia ácida la papilla ácida tomada de la primera fase de neutralización.
20

Según otra variante, se emplea, como materia ácida, una mezcla de ácido y de papilla ácida provenientes de la primera fase.

Las calorías que resultan de la amoniación o de la reacidificación en el granulador permiten, además, una eliminación de agua mayor, lo que reduce aún más los porcentajes de retorno al ciclo necesarios.

25 Este procedimiento permite la obtención directa de una gama de fórmulas de productos extremadamente extensa por la aportación de materias primas diferentes del ácido fosfórico y el amoniaco. Los ácidos sulfúrico y nítrico, como se ha dicho ya, pueden ser mezclados con el ácido fosfórico en proporciones que permiten riquezas en nitrógeno y en
30 P_2O_5 predeterminadas. Es también posible introducir sales tales como: nitrato de amoniaco, licores nitro-amoniacaes, etc. en lugar de los ácidos



correspondientes, pudiendo efectuarse estas introducciones, bien en la papilla en curso de neutralización por el amoniaco, o bien durante la granulación.

De una manera general, las sales muy solubles son introducidas en las papillas, en las que contribuyen a aumentar la fluidez, y por esto mismo, permiten reducir la proporción de agua, en tanto que las sales poco solubles son añadidas a la masa del circuito que retorna a la granulación.

Las sales que pueden añadirse a la masa, son entre otras: los cloruros y sulfatos de potasa y de amoniaco, los superfosfatos y compuestos fosfatados diversos, los compuestos magnesianos con diversos fertilizantes de complemento, productos de carga: arena, arcilla, yeso y productos antiaglomerantes

A continuación se determinan las riquezas máximas que pueden obtenerse a partir de ácido fosfórico de vía húmeda. Los valores intermedios, las formulas desencajadas, las riquezas inferiores, pueden obtenerse respectivamente por combinación de las fórmulas dadas a continuación, por aportación de sales simples y por incorporación de cargas.

Fosfato monoamónico

20	De por sí	12-54-0	6-28-28
	Con sulfato de amoniaco	18-18-0	13,8-13,8-13,8
	Con nitrato de amoniaco	24,5-24,5-0	17,3-17,3-17,3
	Con urea	28,2-28,2-0	19-19-19

Fosfato diamónico (80-90%)

25	De por sí	18,5-48,5-0	10-26,84-26,8
	Con sulfato de amoniaco	20-20-0	15-15-15
	Con nitrato de amoniaco	26-26-0	18-18-18
	Con urea	29,5-29,5-0	20-20-20

A continuación se indican, a título de ilustraciones no restrictivas, dos ejemplos de instalaciones para la realización de la invención.

30

285157



En los adjuntos dibujos, la Fig. 1ª representa la instalación apropiada para la realización del procedimiento que nos ocupa según la variante primeramente citada, o sea por complemento de amoniación final, y la Fig. 2ª es un detalle parcial de dicha instalación adaptada para llevar a cabo dicho procedimiento conforme a la segunda variante, es decir por reacidificación.

Refiriéndonos a la Fig. 1, la instalación destinada a producir de modo continuo abonos granulados que contienen una parte importante de fosfato diamónico, consta de una cuba cilíndrica 1, provista de un agitador 2, que recibe el ácido fosfórico por el conducto 3, el amoníaco por el conducto 4 y, eventualmente, el ácido sulfúrico por el conducto 4a, siendo la proporción NH_3/PO_4H_3 en esta cuba de 0,85. Una segunda cuba 5 recibe la papilla proveniente de la cuba 1 y el amoníaco añadido por medio del conducto 6 aumenta la proporción NH_3/PO_4H_3 al valor de aproximadamente 1,50. Un agitador 7 mantiene esta papilla en movimiento continuo.

La papilla proveniente de la cuba 5 es entonces transportada al granulador 8 y luego al tambor de secado 9. Un conducto de amoníaco líquido 10, que penetra en el granulador permite aumentar el porcentaje de nitrógeno del producto terminado hasta la proporción buscada en el abono granulado que puede aproximarse a dos.

La variante representada en la Fig. 2 presenta, además, los conductos 10a y 10b, que permiten introducir, el primero, ácido, y el segundo, papilla proveniente de la cuba 1, o sea las cantidades de materia que permiten ajustar el porcentaje de nitrógeno o de ácido al valor deseado según la fórmula de abono fabricado.

El elevador 11 transporta el producto seco sobre un tamiz 12, desde donde el producto comercial es enviado al almacén por el transportador 12a, en tanto que los finos son devueltos al ciclo en el granulador por el transportador 12b, así como los trozos demasiado gruesos que han sido previamente molidos en el molino 13. Un silo de CLK 14, permite el



28319

5 al depósito eventual de cloruro de potasio sobre el transportador 12b. El ácido fosfórico utilizado en la cuba 1 pasa previamente por los lavaderos de gases 15 y 17. En el lavadero 15 se fija el amoníaco que escapa de la cuba 2 por el conducto 16, en tanto que el lavadero 17 sirve para recoger el amoníaco proveniente del tambor de secado 9 que pasa por el conducto 18 bajo la impulsión del ventilador 19.

Es posible prever un recipiente tampón entre la segunda cuba y el granulador para regularizar el circuito de granulación durante los arranques.

10 Los siguientes ejemplos son destinados a ilustrar ambas realizaciones de la invención, refiriéndose los núms. 1 al 5 a la primera de ellas, y los núms. 6 al 8 a la segunda.

EJEMPLOS DE PUESTA EN PRACTICA DEL PROCEDIMIENTO

Ejemplo 1

15 Se introducen en continuo en una primera cuba de reacción, 10,7 toneladas por hora de ácido fosfórico, 45% P_2O_5 , proveniente del tratamiento directo por el procedimiento de vía húmeda del fosfato de Marruecos al 75%. En la misma cuba y en igual tiempo, se introduce la cantidad de amoníaco necesaria para mantener la proporción NH_3/PO_4 de la papilla al 20 0,80, o sea para el ácido elegido, 950 Kgs. de amoníaco por hora.

La papilla, en ebullición, contiene menos del 16% de agua. Se desliza por el aliviadero en un segundo saturador en el que la proporción molecular NH_3/PO_4 es llevada a 1,50 por admisión de 825 Kgs de amoníaco por hora. La papilla fluida a 110°C contiene entonces el 10,5% de agua. 25 Es mezclada, en el tubo giratorio, con el mismo producto seco devuelto al ciclo que representa, como máximo, 5 veces su peso. Se introducen en este mismo tubo 410 Kgs. por hora de amoníaco, lo que lleva la proporción NH_3-PO_4 de la masa a las proximidades de 1,85.

30 El producto cae en el secador en el que es tratado por gases calientes que tienen una temperatura de 80-85°C a la salida del tubo. Se separa por medio de un tamiz el producto comercial deseado. La producción es



de 10 toneladas/hora de abono que contiene (después de pasar por el secador complementario-refrigerador) menos del 1% de agua y una riqueza de 18.48.0.

Ejemplo 2

5 En el primer saturador se introducen simultáneamente y en continuo: 10 toneladas/hora de ácido fosfórico al 30% de P_2O_5 proveniente del tratamiento de un fosfato de Florida al 75%, 7,20 toneladas/hora de ácido sulfúrico al 92% de SO_4H_2 y 2,850 toneladas/hora de amoníaco. Estas proporciones de materias primas conducen, por el ácido elegido, a una proporción NH_3PO_4 de 0,78, aunque el porcentaje de agua se mantiene inferior
10 al 20% con la incorporación de las soluciones de los lavaderos de gases. La papilla se desliza en el segundo saturador en el que se introducen en continuo 530 Kgs. de amoníaco por hora llevando la proporción NH_3/PO_4 a 1,48 en tanto que el porcentaje de agua es próximo del 16%.

15 Seguidamente se mezcla con el mismo producto devuelto al ciclo seco y la proporción NH_3/PO_4 es llevada a 1,85 por incorporación de 270 Kgs. de amoníaco al granulador. El conjunto es secado a temperatura inferior a $85^{\circ}C$, y luego el producto final, granulado, que representa 15 toneladas/hora es separado y posee una riqueza de 20.20.0 con menos del
20 1% de agua.

Ejemplo 3

En las condiciones del ejemplo precedente, se introducen, en continuo, con el producto en curso de retorno al ciclo, dirigido hacia el granulador, 5 toneladas/hora de cloruro de potasio al 60% de K_2O .

25 El producto fabricado a razón de 20 toneladas/hora tiene entonces una riqueza de 15.15.15.

Ejemplo 4

El ácido fosfórico proveniente del ataque de un fosfato de Florida al 72%, tomado de por sí a su salida de fabricación y con una riqueza
30 del 30% de P_2O_5 es introducido en continuo en el primer separador a ra-



285157

zón de 11,20 toneladas/hora.

Simultáneamente se introducen 9,00 toneladas/hora de ácido sulfúrico al 92% de SO_4H_2 y 3,50 toneladas/hora de amoníaco.

La papilla tiene una proporción NH_3PO_4 de 0,75 y un porcentaje de agua próximo del 18% ajustado como precedentemente.

En el saturador siguiente, la papilla es tratada por 580 Kgs/hora de amoníaco que lleva la proporción NH_3/PO_4 a la proximidad de 1,45; el porcentaje de agua puede aproximarse al 15%.

Esta papilla es mezclada con el producto devuelto al ciclo y el conjunto es adicionado con 500 Kgs/hora de ácido sulfúrico al 92% de SO_4H_2 lo que baja la proporción NH_3PO_4 por bajo de 1,25, aunque el porcentaje de agua, en proporción a la papilla, es reducido un 2% todavía por la aportación de ácido y calorías de reacción.

Una aportación de 5,60 toneladas/hora de cloruro de potasio al 60% de K_2O ha sido incorporado al circuito ante el granulador.

El secado puede ser realizado a una temperatura del orden de 90°C . y el producto final seleccionado tiene una riqueza de 14.14.14 con un porcentaje de humedad inferior a 1%. El porcentaje de producción alcanza 24 toneladas/hora.

Ejemplo 5

9,00 toneladas/hora de ácido fosfórico al 40% de P_2O_5 producido en el ataque de una apatita por el procedimiento de vía húmeda son introducidas en continuo en un primer saturador conjuntamente con 730 Kgs. de amoníaco suministrados en el mismo tiempo.

La papilla, que tiene una proporción NH_3/PO_4 de 0,82, pasa por el aliviadero a un segundo saturador que recibe simultáneamente 7,150 toneladas de licor de nitrato de amoníaco al 90% de NO_3NH_4 y 640 Kgs. de amoníaco por hora. La papilla contenida en este segundo saturador tiene constantemente una proporción NH_3/PO_4 del 1,55 y un porcentaje de agua del 8%.

Es añadida al circuito enriquecido con 6,00 toneladas de cloruro de potasio al 60% de K_2O por hora, y tratada en el granulador con 270 Kgs.



285157

de amoníaco suplementario, lo que lleva la proporción NH_3/PO_4 a la proximidad de 1,85.

El secado del producto es realizado a una temperatura de 80-85°C. El producto comercial seleccionado es preferentemente sometido a un secado complementario que baja su humedad a menos de 10,5%. Tiene una riqueza de 18.18.18 y la proporción alcanza 20 toneladas/hora.

Ejemplo 6

En el primer saturador se introduce en continuo ácido fosfórico al 45% de P_2O_5 , proveniente del tratamiento de un fosfato de Taiba al 80%, en la proporción de 11,2 toneladas por hora y al mismo tiempo 930 Kgs. por hora de amoníaco llevando el porcentaje de saturación del ácido en fosfato monoamónico al 70%. La papilla resultante con el 15% de agua es enviada en la proporción del 55%, directamente al granulador. La otra parte, o sea el 45%, pasa a la segunda cuba de neutralización en la que la proporción de saturación es llevada a 1,40 por introducción de 390 Kgs. por hora de amoníaco, aproximándose el contenido de agua al 10%. En el granulador ambas papillas son repartidas sobre un lecho de producto devuelto al ciclo al que se añaden, por hora, 8,4 toneladas de cloruro de potasio al 60% de K_2O . Después de secado, se extraen por hora 18 toneladas de granulado 6-28-28.

Ejemplo 7

Se introducen simultáneamente en la primera cuba de neutralización 12,5 toneladas por hora de ácido fosfórico al 32% de P_2O_5 , 4,1 toneladas por hora de ácido sulfúrico al 97% de SO_4H_2 , y 2,1 toneladas por hora de amoníaco. El valor de la proporción de neutralización de la papilla es de 0,75, el porcentaje de agua del 17% aproximadamente.

De esta papilla, se envía la mitad directamente hacia el granulador, la otra mitad se desliza por un aliviadero en la segunda cuba de neutralización donde la introducción de 340 Kgs. por hora de amoníaco lleva el valor de la proporción de neutralización a 1,45 y el porcen-



285157

5 taje de agua a menos del 15%. Se reparten ambas papillas en el granula-
dor con un complementp de 260 Kgs. por hora de ácido sulfúrico al 92%
de SO_4H_2 sobre el producto devuelto al ciclo adicionado con 6,7 tonela-
das por hora de cloruro de potasio al 60% de K_2O . La producción es de
20 toneladas por hora de abono seco de riqueza 10-20-20.

Ejemplo 8.

10 El ácido fosfórico que proviene del ataque de un fosfato de
Florida al 72%, tomado de por sí a su salida de fabricación y contenien-
do el 30% de P_2O_5 , es introducido en continuo en el primer saturador a
razón de 11,20 toneladas por hora.

Simultáneamente se introducen 9,00 toneladas por hora de áci-
do sulfúrico al 92% de SO_4H_2 y 3,50 toneladas por hora de amoniaco.

La papilla tiene una proporción NH_3/PO_4 de 0,75 y un porcenta-
je de agua próximo al 18% ajustado como precedentemente.

15 En el siguiente saturador, la papilla es tratada con 580 Kgs/
hora de amoniaco que lleva la proporción NH_3/PO_4 a la proximidad de 1,45;
el contenido de agua puede aproximarse al 15%.

20 Esta papilla es mezclada con el producto devuelto al ciclo y
el conjunto es adicionado con 500 Kgs/hora de ácido sulfúrico al 92% de
 SO_4H_2 , lo que baja la proporción NH_3/PO_4 por debajo de 1,25, aunque el
porcentaje de agua, con relación a la papilla es reducido todavía un 2%
más con aportación de ácido y de las calorías de reacción.

Una aportación de 5,60 toneladas por hora de cloruro de pota-
sio al 60% de K_2O ha sido incorporada al circuito ante el granulador.

25 El secado puede realizarse a una temperatura del orden de 90°C
y el producto final seleccionado tiene una riqueza de 14-14-14 con un
porcentaje de humedad inferior a 1%. El porcentaje de producción alcanza
24 toneladas/hora.

NOTA

30 En resumen, la presente patente de invención se contrae a las



reivindicaciones siguientes: 285157

5 1^a.- Procedimiento de fabricación de abonos a base de fosfatos de amoniaco, caracterizado porque consiste en hacer reaccionar en una primera cuba ácido fosfórico, ^{solo} eventualmente mezclado con otros ácidos, y amoniaco gaseoso, eventualmente líquido o en solución acuosa, de modo que la proporción NH_3/PO_4 de esta cuba se sitúe en las proximidades de 0,80, y porque se hace reaccionar en una segunda cuba el producto de la reacción obtenida en la primera con amoniaco, de modo que la proporción NH_3/PO_4 se sitúe en las proximidades de 1,5, y finalmente porque se realiza en un granulado el ajuste final de la proporción molecular NH_3/PO_4 por adición de amoniaco, eventualmente de una materia ácida.

10 2^a.- Procedimiento, según la reivindicación 1^a, caracterizado porque en el ajuste final antes citado, por adición de materia ácida, se utiliza la papilla proveniente de la primera cuba de neutralización.

15 3^a.- Procedimiento, según la reivindicación 1^a, caracterizado porque en el ajuste final antes citado, por adición de materia ácida, se utiliza uno de los ácidos que participan en la reacción.

4^a.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1^a a 3^a, caracterizado porque se utiliza como materia ácida el ácido fosfórico.

20 5^a.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1^a a 3^a, caracterizado porque se utiliza como materia ácida el ácido sulfúrico.

6^a.- Procedimiento según las reivindicaciones 1^a a 3^a, caracterizado porque se utiliza como materia ácida el ácido superfosfórico.

25 7^a.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1^a a 3^a, caracterizado porque se utiliza como materia ácida el ácido nítrico.

8^a.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1^a a 3^a, caracterizado porque se utiliza como materia ácida una mezcla de dos, eventualmente de más de dos materias ácidas citadas precedentemente.

285157



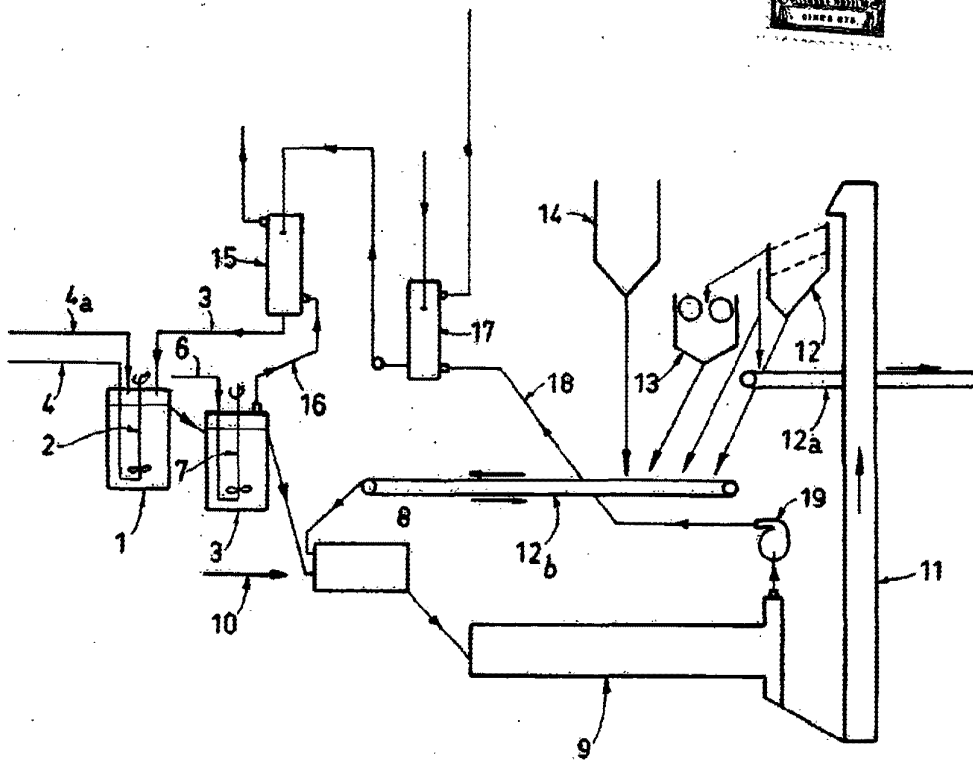
9ª.- "PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE ABONOS A BASE DE
FOSFATOS DE AMONIACO", según queda descrito y reivindicado en la
precedente memoria y nota reivindicatoria que constan de 14 pá-
ginas mecanografiadas y dibujo adjunto.

Madrid, 15 FEB. 1963

Interlineado: "solo", vale.

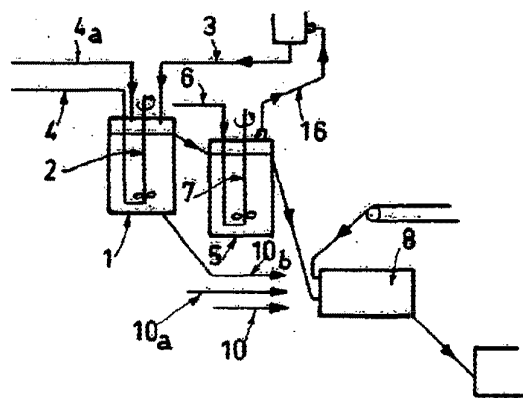
COMPAGNIE DE SAINT-GOBAIN.

Fig.1.



285157

Fig.2.



15 FEB. 1963

COMPAGNIE DE SAINT-GOBAIN.

Escala variable