



301929

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

por «PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE FOSFATO DE POTASIO», a fa-
vor de las firmas francesas PRODUITS CHIMIQUES DU LIMBOURG, y
SOCIETE D'ETUDES CHIMIQUES POUR L'INDUSTRIE ET L'AGRICULTURE,
respectivamente domiciliadas en «63, rue de Treves», Bruselas 4,
Bélgica, y «11 Avenue de Friedland», Paris 8, Francia.

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a un procedimiento de pre-
paracion de fosfato de potasio.

5. La invención concierne a un procedimiento de preparación
de metafosfato de potasio a partir de ácido fosforico y de clo-
ruro de potasio. Los trabajos que han llevado a cabo la puesta
a punto de este procedimiento son debidos a la colaboración de
los señores Alphonse LEROY, Ludovic GIJSEMANS y Fernand PEERTS
de la Sociedad «Produits Chimiques du Limbourg» y de los seño-
res Georges HULOT, Jean MARTIN y Jean René ANDRIEU de la Socie-
dad d'Etudes Chimiques pour l'Industrie et l'Agriculture.

10. La formación de metafosfato por acción del ácido fosforico
sobre el cloruro de potasio es bien conocida; ha sido estudia-
da por diferentes autores en un gran dominio de temperatura que
va desde 200 a más de 1000°C. Si se emplean proporciones equi-
15. moleculares de ácido y de cloruro, la reacción puede ser escri-



301929

ta bajo la forma simplificada siguiente:



En realidad esta reacción no da el metafosfato monomero KPO_3 sino un polifosfato $(\text{KPO}_3)_n$ cuyo grado de polimerización varía según las condiciones operatorias. El término metafosfato se emplea en la descripción anterior para simplificar, bien entendido que se trata siempre de una sal más o menos fuertemente polimerizada.

- 5.
10. Se sabe que el metafosfato de potasio constituye un abono binario particularmente interesante a causa de su fuerte contenido en elementos nutritivos asimilables por las plantas: 60.1% de P_2O_5 y 39.9% de K_2O para el producto en estado puro. Además, el metafosfato de potasio puede ser fácilmente almacenado y manipulado porque, debido al hecho de su débil higroscopicidad, presenta la ventaja de no aglomerarse y de conservar una buena fluidez de vertido aun en severas condiciones climáticas.

- 15.
20. Diferentes procedimientos han sido objeto de propuestas para la fabricación a escala industrial del metafosfato de potasio a partir del ácido fosfórico y del cloruro de potasio.

25. Operando a temperatura media, se observa hacia los 300-500°C. la formación de una masa pastosa y pegajosa que impide la circulación continua de los productos reaccionales en un horno y estorba considerablemente la operación; en estas condiciones, es prácticamente imposible terminar la reacción y el producto terminado contiene ácido libre.

30. Para remediar este inconveniente, se ha propuesto un procedimiento según el cual se prepara metafosfato de potasio a temperatura media, del orden de 400 a 500°C., en un horno giratorio con reciclado de una cantidad importante de producto acabado;

10 JUN

301929



- la reacción se efectúa entonces en la superficie de partículas inertes en movimiento, lo que permite evitar la formación de la masa pastosa. Sin embargo, utilizando este método con reciclado, la producción de una instalación es extremadamente escasa respecto a la cantidad de productos en circulación, lo que disminuye notablemente la economía del procedimiento.
5. El metafosfato obtenido con temperatura media se presenta siempre bajo una forma insoluble en el agua.
10. Para evitar la formación de la fase pastosa que aparece a temperatura media, la preparación del metafosfato de potasio a partir de ácido fosfórico y de cloruro de potasio puede ser también efectuada a temperatura muy elevada, estando entonces en estado fundido el producto. Así, se ha propuesto operar a temperatura superior a 900°C . utilizando un ácido fosfórico concentrado. En estas condiciones, la muy fuerte corrosión por los productos reaccionales constituye un grave inconveniente y hasta ahora este procedimiento no ha sido nunca explotado en escala industrial.
15. Se ha ideado igualmente pulverizar una solución acuosa de cloruro y de ácido en la llama de un quemador a muy alta temperatura, superior a 1300°C . En estas condiciones, el rendimiento térmico de la operación es muy débil, lo que disminuye considerablemente el interés económico del procedimiento.
20. Según otro procedimiento descrito por una de las solicitantes en la patente P.V. 926 021 de 26 de febrero de 1953, se hace reaccionar el ácido fosfórico y el cloruro de potasio en un horno de cuba en la superficie de un baño de sal fundida esencialmente constituido por el producto acabado y mantenido en la proximidad de su punto de fusión, o sea entre 560 y 850°C , de preferencia entre 650 y 800°C , por una aportación de calor.
- 25.
- 30.

301929



elias efectuada en parte por el exterior del baño líquido y en parte en el propio baño por efecto Joule.

5. Este procedimiento permite, como todos los que trabajan a alta temperatura, obtener el metafosfato de potasio en estado fundido y hacer variar su solubilidad en el agua. Es conocido en efecto que el producto fundido se solidifica bajo una forma insoluble en el agua por enfriamiento, mientras que, por enfriamiento más o menos enérgico, el sólido obtenido es total o parcialmente soluble en el agua. Es pues posible preparar en estas condiciones abonos de diferentes cualidades.
10. Según el procedimiento de la patente P.V. 926,021, se recupera, de manera conocida, las calorías arrastradas por los gases que salen del horno de reacción haciendo pasar estos gases por recuperadores de calor antes de enviarlos a la instalación de absorción de ácido clorhídrico.
- 15.

Se ha encontrado ahora un procedimiento que permite una mejor utilización de las calorías necesarias para la reacción entre el cloruro de potasio y el ácido fosfórico, lo que mejora notablemente el balance térmico global de la operación.

20. El nuevo procedimiento permite igualmente obtener un producto fundido del que se puede hacer variar la solubilidad en el agua someténdolo a un enfriamiento más o menos enérgico.

25. El procedimiento según la invención consiste en hacer reaccionar parcialmente el ácido fosfórico y el cloruro de potasio en una primera fase por calentamiento a temperatura comprendida entre alrededor de 560 a 860°C; el metafosfato de potasio así obtenido fundido es entonces solidificado por enfriamiento.

30. El trabajo en dos fases a las temperaturas antes definidas permite mantener el medio reaccional en el estado fluido duran-



301929

te toda la duración de la operación evitando la formación de una fase pastosa obstaculizando la prosecución de la reacción.

El procedimiento según la invención funciona con continuidad y sus diferentes ventajas se pondrán de manifiesto en la descripción siguiente:

5.

Para la puesta en ejecución de este procedimiento, se utilizan las calorías arrastradas por los gases calientes procedentes de la segunda fase para suministrar el calor necesario para la reacción de la primera fase. En estas condiciones, los gases evacuados a la salida de la segunda fase están a temperatura relativamente poco elevada y son enviados directamente a la instalación de recuperación del ácido clorhídrico.

10.

En la práctica, se introduce el ácido fosfórico y el cloruro de potasio conjunta o separadamente y, de preferencia, bajo forma de una suspensión de cloruro en el ácido, en un primer recinto calentado a 120-300°C. Este recinto es, por ejemplo, un recinto constituido por un horno rotatorio calentado por los gases salientes de la segunda fase de reacción, eventualmente con el sobrante de un quemador auxiliar que permite un reglaje más fácil de la temperatura y, por consiguiente, un mejor control de la reacción. Se puede igualmente utilizar un horno de cuba para realizar esta primera fase de reacción.

15.

20.

El producto fluido obtenido en este primer recinto cuela a un segundo horno mientras que los gases conteniendo el ácido clorhídrico liberado por la reacción son enviados directamente a un dispositivo de absorción clásico para la recuperación de una solución acuosa de ácido que constituye un subproducto de valor.

25.

Operando en los límites de temperatura indicados antes, se obtiene en la primera fase un tipo de reacción (KCl transfer-

30.

301929



mado respecto al KCl puesto en acción) comprendido entre alrededor del 45 al 75%, siendo la reacción tanto más avanzada y rápida cuando más elevada sea la temperatura.

5. En la práctica industrial, es ventajoso operar en la proximidad de 200-250°C. a fin de obtener una tasa de reacción suficiente (alrededor del 50 al 60%) sin alargar demasiado la duración de reacción. En efecto, es posible trabajar hacia 300°C. porque la masa reaccional permanece fluida pero, a esta temperatura más próxima del punto de aparición de la fase pastosa, los riesgos de espesamiento y de aglomeración por sobrecalentamientos locales son más importantes y, por consiguiente, la operación es más difícil de conducir.

10. La masa fluida saliente del primer horno es introducida en un segundo horno que contiene un baño líquido de metafosfato mantenido en el estado fundido por calentamiento a temperatura comprendida entre alrededor de 560 y 850°C. Se efectúa esta introducción de manera que la temperatura de la masa fluida sea elevada bruscamente y no se produzcan localmente descensos importantes de la temperatura del baño fundido.

15. El calentamiento del segundo horno es realizado por cualquier medio conveniente; sea directamente por un quemador dispuesto entre la superficie del baño líquido y la bóveda del horno; sea por efecto Joule en el propio baño por aplicación de una tensión eléctrica entre barras de grafito convenientemente espaciadas, sumergidas en el baño, sea todavía por bóveda radiadora o cualquier combinación de estos medios usuales.

20. El segundo horno puede estar constituido, sea por un horno de cuba, sea por un horno rotatorio.

25.
30.



301929

Los dos hornos están interiormente revestidos de materiales refractarios resistiendo a la corrosión por los productos reaccionales.

5. El metafosfato de potasio fundido saliente del horno a alta temperatura se solidifica por enfriamiento realizado por cualquier medio conveniente. Si el enfriamiento es lento, se obtiene un producto insoluble en el agua. Por enfriamiento energético, por ejemplo, sobre una banda transportadora metálica o sobre un tambor rotatorio enfriados por circulación de agua, se obtiene metafosfato de potasio totalmente soluble en el agua. El metafosfato enfriado es seguidamente triturado y tamizado a las dimensiones convenientes para su empleo ulterior o granulado de manera usual.

10. Se puede igualmente tratar el producto fundido de manera conocida, introduciéndolo en un aparato de pulverización con circulación de agua de manera de efectuar simultáneamente el enfriamiento y la granulación.

15. Para la puesta en práctica del procedimiento según la invención se puede utilizar un cloruro de potasio técnico (conteniendo 58 a 60% de K_2O) y un ácido fosfórico cualquiera; ácido ortofosfórico preparado por vía térmica o por vía húmeda, ácido metafosfórico, polifosfórico, etc. Es bien evidente que la puesta en práctica de un ácido rico en P_2O_5 disminuye la cantidad de agua a vaporizar en el curso de la operación y, por consiguiente, la cantidad de calorías necesarias a la reacción; es pues preferible utilizar un ácido de concentración superior a 25% en P_2O_5 .

20. Se sabe que el metafosfato de potasio relativamente puro funde en la proximidad de los $800^{\circ}C$. Por otra parte, es bien conocido que la presencia de ciertos cuerpos tales como el

25.

30.



301929

10 JUL

cloruro de potasio, el sulfato de potasio, los óxidos metálicos (CaO, MgO, Fe₂O₃, Al₂O₃, SiO₂), las sales metálicas (CaCl₂, MgCl₂, etc.) puede bajar considerablemente este punto de fusión. Así, una mezcla metafosfato-cloruro conteniendo 27% de KCl funde a 610°C. y una mezcla metafosfato-sulfato a 13% de K₂SO₄ funde a 660°C. Si se añade al metafosfato cloruro y sulfato de potasio a la vez, el punto de fusión baja hasta 560°C. para la mezcla conteniendo 32% de KCl y 6% sw K₂SO₄. Los óxidos metálicos presentes como impurezas en un ácido fosfórico preparado por vía húmeda pueden, sin otra adición auxiliar, bajar la temperatura de fusión del metafosfato por debajo de 700°C.

Es pues posible trabajar eficazmente sobre un baño líquido entre 560 y 850°C. haciendo variar la composición de la sal fundida. En la práctica, se opera de preferencia entre 650 y 800°C.

La concentración total y relativa en elementos fertilizantes y la solubilidad del abono que se trata de preparar determinan la composición de la mezcla reaccional y, como se acaba de ver, esta composición condiciona la temperatura de funcionamiento del segundo horno.

Si se quiere obtener un abono de concentración máxima en elementos fertilizantes, se emplea, proporciones equimoleculares de ácido y de cloruro. Por el contrario, para la preparación de un abono de concentración total inferior pero en el cual la relación K₂O/P₂O₅ sea más elevada (por ejemplo, próxima a 1) existen diferentes posibilidades. Utilizando una mezcla ácido-cloruro conteniendo un exceso de cloruro que es función de la relación K₂O/P₂O₅ deseada, se obtiene un abono constituido esencialmente por una mezcla de metafosfato y de

30192-10J



cloruro de potasio. Se puede también añadir a las primeras materias ácido sulfúrico, lo que permite preparar un abono constituido por una mezcla metafosfato-sulfato de potasio conteniendo eventualmente cloruro.

5. A continuación y a título no limitativo, se dan ejemplos de puesta en práctica del procedimiento según la invención.

EJEMPLO 1.-

10. Se prepara en una tina una suspensión a partir de ácido fosfórico conteniendo 47.4% de P_2O_5 , 0.15% de SO_3 , 0.12% de F y 2.6% de Na_2O y de cloruro de potasio a 61.3% de K_2O y 1.6% de Na_2O . Las proporciones de la mezcla son tales que se tiene 1 mol de P_2O_5 por mol de $(K_2O - Na_2O)$.

15. Se introduce esta suspensión en un horno rotatorio calentado principalmente por radiación-convección con ayuda de gas saliente de un horno de cuba a alta temperatura. La ayuda de calorías es aportada por un quemador auxiliar, permitiendo el reglaje de gasto de este quemador controlar la temperatura y mantenerla en la proximidad de 250°C.

20. En régimen de marcha, la masa fluida saliente del horno rotatorio cuele cerca de uno de los extremos de un horno de cuba de solera rectangular cuyas paredes están constituidas por ladrillos refractarios sílico-aluminosos y por refractarios electro-fundidos en los puntos donde los riesgos de corrosión son más importantes. Exteriormente este horno está fuertemente calorifugado sobre las caras que no están en contacto con el baño fundido. En el extremo del horno opuesto al punto de introducción del producto reaccional, un agujero de colada permite la evacuación del producto terminado que se vierte por un rebosadero cuyo nivel regula la profundidad del
- 25.
- 30.



3-1929

baño fundido.

- El calentamiento es realizado en su mayor parte por un quemador dispuesto horizontalmente entre la bóveda y la superficie del baño líquido, en el extremo próximo a la alimentación de masa fluida que haya reaccionado parcialmente.
5. Una ayuda de energía es suministrada al baño por aplicación de una tensión eléctrica entre cuatro barras de grafito, dispuestas dos en cada extremo del baño y completamente sumergidas para evitar la corrosión por los gases quemados.
10. Para la puesta en marcha de este horno a alta temperatura, se utiliza metafosfato de potasio previamente preparado; después de puesto en régimen, la temperatura del baño de metafosfato es mantenida a alrededor de 750°C. y los gases calientes salientes del horno son enviados al horno rotatorio.
15. Esta instalación ha funcionado durante 100 horas después del período de puesta en régimen; se recogieron 3095 kg. de metafosfato de potasio de los que una parte sufrió un enfriamiento lento al aire y la otra un temple enérgico por colada del producto fundido sobre una banda transportadora metálica enfriada por circulación de agua.
20. Una muestra media del producto contenía 59.95% de P_2O_5 y 32.60% de K_2O . El producto enfriado lentamente es insoluble en el agua y el producto templado es enteramente soluble en el agua.
25. Extracciones efectuadas en el curso de la marcha han demostrado que el promedio de la tasa de reacción (KCl transformado en relación al KCl introducido) obtenida en el primer horno era de alrededor de 60%.
- EJEMPLO 2.-
30. Se utilizan como primeras materias un ácido fosfórico de



301929

47.6% de P_2O_5 , 2.7% de Na_2O , 0.14% de F y 0.17% de SO_3 , y de cloruro de potasio de 60.85% de K_2O y 1.85% de Na_2O . Se prepara una suspensión conteniendo cantidades prácticamente equimoleculares de estos reactivos.

5. Se introduce con continuidad esta suspensión en un horno rotatorio calentado principalmente por gases que tengan una temperatura media de alrededor de $900^{\circ}C$. procedentes de la segunda fase de la operación y por un quemador auxiliar que permite el reglaje de la temperatura que, durante toda la duración de la operación está mantenida a $240-245^{\circ}C$. en la proximidad de la salida del horno.

10. Las extracciones efectuadas a intervalos regulares sobre la masa fluida saliente del horno muestran que un promedio de alrededor de 55-56% del KCl introducido se ha transformado en esta primera fase.

15. La masa fluida saliente del horno rotatorio cuele con continuidad sobre un baño de metafosfato fundido contenido en un horno de cuba de selera rectangular calentado por un quemador de gas. Las paredes de este horno están constituidas por ladrillos refractarios silico-aluminosos y, al nivel de la superficie del baño líquido, por ladrillos refractarios electro-fundidos. Exteriormente estas paredes están enteramente revestidas por un buen calorífugo.

20. En régimen de marcha la temperatura del baño de metafosfato está mantenida a alrededor de $705^{\circ}C$. y los gases calientes salientes del horno tienen una temperatura media de $900^{\circ}C$. siendo enviados al horno rotatorio.

25. Se obtiene una producción horaria media de 42 kg. aproximadamente. El metafosfato fundido sufre un enfriamiento moderado y una muestra contiene 59.15% de P_2O_5 de los que un



301929

23.75% son solubles en el agua, 31.45% de K_2O , 4% de Na_2O y 1.8% de cloro.

5. A la salida del horno rotatorio, los gases, que tienen una temperatura media de $280^{\circ}C.$, son enviados al dispositivo de absorción del ácido clorhídrico.

N O T A

10. Hecha la descripción del presente invento se hace constar, que esta solicitud se acoge a la prioridad de la solicitud de Patente francesa PV 944.050, depositada el 7 de Agosto de 1963, y que se declaran como nuevas y de propia invención las reivindicaciones siguientes:

1.- Procedimiento de preparación de fosfato de potasio a partir de ácido fosfórico y de cloruro de potasio, c a r a c t e r i z a d o porque, en una primera fase, se hace reaccionar parcialmente el ácido fosfórico y el cloruro de potasio entre alrededor de 120 y $300^{\circ}C.$ y, en una segunda fase, se termina la reacción por calentamiento entre alrededor de 560 y $850^{\circ}C.$ de la masa fluida obtenida en la primera fase.

20. 2.- Procedimiento, según la reivindicación 1, c a r a c t e r i z a d o porque en la primera fase se opera de preferencia entre 200 y $250^{\circ}C.$, aproximadamente.

25. 3.- Procedimiento, según la reivindicación 1, c a r a c t e r i z a d o s porque las calorías arrastradas por los gases calientes procedentes de la segunda fase, son utilizadas para suministrar a lo menos la mayor parte del calor necesario para la reacción de la primera fase.



3 1929

4.- Procedimiento, según la reivindicación 1, c a r a c -
t e r i z a d o porque, en la segunda fase, se opera de pre-
ferencia entre 650 y 800°C. aproximadamente.

5. 5.- Procedimiento, según la reivindicación 1, c a r a c -
t e r i z a d o porque el ácido utilizado es un ácido fosfó-
r i c o cualquiera conteniendo más de 25% de P_2O_5 , al cual
se añade eventualmente óxidos o sales metálicas.

10. 6.- Procedimiento, según la reivindicación 1, c a r a c -
t e r i z a d o porque la mezcla reaccional contiene propor-
ciones equimoleculares de ácido fosfórico y de cloruro de po-
tasio o un ligero exceso de uno u otro de estos componentes.

7.- Procedimiento, según la reivindicación 1, c a r a c -
t e r i z a d o porque la mezcla reaccional contiene un ex-
ceso de cloruro de potasio y, eventualmente, ácido sulfúrico.

15. 8.- Procedimiento, según la reivindicación 1, c a r a c -
t e r i z a d o porque el metafosfato fundido es templado
por enfriamiento enérgico para obtener un producto soluble en
el agua.

9.- Procedimiento de preparación de fosfato de potasio.

Según se describe y reivindica en la presente memoria que
consta de trece hojas foliadas y mecanografiadas por una sola
copia.

Madrid, a 10 JUL. 1964

PRODUITS CHIMIQUES DU LIMBOURG y
SOCIETE D'ETUDES CHIMIQUES POUR L'INDUSTRIE ET
L'AGRICULTURE

P. P.

JAIME ISERN

P. P.