

30. 1964

11 OCT. 1964

P.- 27.786

1647S/RAF



304910

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

d e

PATENTE D E INVENCION

formulada el 14 de Octubre de 1.964, con el Núm. 304.910

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de STAMICARBON N. V., entidad holandesa, establecida en 2 van der Maesenstraat, Heerlen, Holanda, por: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE ABONOS SINTETICOS QUE CONTIENEN NITROGENO Y FOSFATO."



El invento se refiere a un procedimiento para la preparaci3n de abonos sint3ticos que contienen nitr3geno y fosfato, en el que se hacen reaccionar productos de disgregaci3n, formados a partir de fosfatos y que contienen nitrato c3lcico, con una soluci3n que contiene sulfato am3nico y/o sulfato pot3sico, con formaci3n de un precipitado de sulfato c3lcico, se separa este precipitado, se neutralizan las aguas madres con amoniaco y se continua tratando de manera conocida con eliminaci3n de agua y eventual adici3n de otras sustancias.

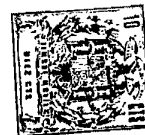


Los productos de disgregación arriba citados se pueden preparar, entre otras, de manera que se hace actuar ácido nítrico, o una mezcla de ácido nítrico con ácido sulfúrico y/o ácido fosfórico, sobre fosfatos naturales.

5 Para poder separar de productos de disgregación de esta clase una cantidad de calcio en forma de sulfato, se ha propuesto ya ejercer la precipitación en dos etapas, con lo que se impide que se pierdan el sulfato amónico y/o el sulfato potásico como cristales de singenita en
10 el precipitado de sulfato cálcico. En la primera etapa se precipita aproximadamente la mitad de los iones cálcicos en forma de sulfato cálcico, con un defecto de solución de sulfato, en cuyo sulfato cálcico no aparece nada de singenita. Después de separar por filtración este
15 precipitado de sulfato cálcico se añade al filtrado en una segunda etapa un considerable exceso de sulfato, para precipitar la cantidad restante de iones cálcicos. El precipitado formado de esta manera, que contiene una gran cantidad de singenita, es subsiguientemente separado por
20 filtración y conducido de nuevo a la primera etapa, mientras que se continua tratando el filtrado hasta obtener un abono sintético.

Con este procedimiento esta ligada la desventaja, de que hay que desarrollar, en vez de una, dos filtraciones; además los precipitados tienen una estructura cristalina tal, que se necesita un largo periodo de filtración.

El invento proporciona un procedimiento, en el que no aparecen estas desventajas y que el precipitado de
30 sulfato cálcico separado no contiene singenita. El pro-



1911

cedimiento está caracterizado porque se mezclan entre sí el producto de disgregación que contiene nitrato cálcico y la solución de sulfato en una zona de reacción según una proporción, que está por encima de 0,8 moles de compuesto cálcico soluble por mol de sulfato, manteniéndose en suspensión el producto de reacción resultante antes de la separación del precipitado 10 minutos como mínimo en una zona de reacción acoplada seguidamente.

Con un periodo de permanencia mas corto en la zona de reacción seguidamente acoplada se produce el equilibrio en el proceso de cristalización en medida insuficiente, lo que tienen como consecuencia, no solamente un periodo de filtración mayor, sino también una deposición indeseable de incrustaciones o escamas de sulfato cálcico, en los aparatos situados detras de esta zona acoplada seguidamente.

Preferiblemente, se mantiene en la zona de reacción un periodo de permanencia de 5 minutos como mínimo y en la zona de reacción acoplada seguidamente uno de 15 minutos como mínimo.

Una proporción, entre el producto de disgregación que contiene nitrato cálcico y la solución de sulfato, por debajo de 0,8 moles de compuesto cálcico soluble por mol de sulfato tiene como consecuencia, que el sulfato amónico y/o el sulfato potásico se pierden como cristales de singenita en el precipitado de sulfato calcico. Se mantiene preferiblemente una proporción entre 1 y 1,1, ya que entonces resulta el periodo de filtración mas favorable. Después de subsiguiente tratamiento del filtrado, precipita un producto final en el que ya no existe casi nada de

30 4910



calcio, de manera que el fosfato presente es casi enteramente soluble en agua. Si se desea se puede mezclar, en este caso, el filtrado con producto de disgregación que contiene nitrato calcico o con otros productos que
5 contienen calcio, para la preparación de abonos sintéticos con menos fosfato soluble en agua.

La temperatura, a la que tiene lugar el proceso de precipitación, no se escoge demasiado alta, para que al enfriar se impida en lo posible la formación de escamas, arriba citada, en los aparatos detras de la zona de reacción acoplada seguidamente. Con una temperatura demasiado baja se está obligado a trabajar con soluciones mas fuertemente diluidas, ya que de otra manera se separan por cristalización productos indeseables. Preferiblemente se escoge antes del proceso de precipitación una temperatura entre 15 y 60° C. A temperaturas entre 25 y 35° C se obtienen los resultados optimos. Las oscilaciones en las dosificaciones y/o en las concentraciones de la solución de sulfato y del producto de disgregación que
10 contiene nitrato calcico pueden tener como consecuencia un alargamiento del periodo medio de filtración haciendo circular una parte de la suspensión de sulfato calcico, preferiblemente entre 1 y 15 %, de nuevo en la solución de sulfato, se evita ampliamente la acción desventajosa de estas oscilaciones sobre el tiempo de filtración.
15

Para explicar el procedimiento según el invento siguen algunos ejemplos, que no representan sin embargo ninguna limitación del invento.

EJEMPLO I

30 Se disgregaron por hora 635 kg. de fosfato bruto,

30 4910



con un contenido de 51 % en peso de CaO y 37,4 % en peso de P₂O₅, con 1.460 kg. de ácido nítrico al 55 % en peso. Se enfrió el producto de disgregación resultante, con lo que se separó por cristalización Ca(NO₃)₂ · 4H₂O cuya

5 sustancia se separó del líquido de disgregación por centrifugación. Por cada hora se separaron del líquido de disgregación 780 kg. de cristales de Ca(NO₃)₂ · 4H₂O. Subsiguientemente se añadieron, por hora, al líquido de disgregación 825kg. de solución de sulfato amonico con

10 un contenido de 40 % en peso. Ambos líquidos penetraron simultáneamente en un reactor, en el que tuvo lugar una buena mezcla. La temperatura del reactor fué de aproximadamente 33° C y el periodo de permanencia de la mezcla de reacción fué de 8 minutos aproximadamente. La suspensión así obtenida atravesó subsiguientemente un reactor

15 acoplado seguidamente, en el que el periodo de permanencia fué de 16 minutos y la temperatura de 30° C aproximadamente. Para impedir una separación por desimantación de la suspensión, se mantuvo, por un mecanismo de agitación, en movimiento continuo. Subsiguientemente

20 se filtró y se lavó el precipitado con agua. En un filtro de 1 m² de superficie se separaron por hora 435 kg. de sulfato calcico exento de singenita. El filtrado se neutralizó con 60 kg. de amoniaco gaseoso por hora, y con eliminación de agua, se siguió tratando hasta obtener granos de abonos sintéticos. Después de espolvorear los

25 granos, el producto final tenia un contenido de 22,5 % en peso de nitrógeno y 23,7 % en peso de P₂O₅. El fosfato en el producto final era soluble en agua en un 95 %

30 Al repetir el mismo, ensayo pero sin reactor acoplado se-



guidamente, se observó que calculada para la misma cantidad, se precisaba una superficie de filtro de $2,5 \text{ m}^2$ aproximadamente.

5

EJEMPLO II

10

20

20

25

30

Se disgregaron por hora 418 kg. de fosfato bruto con un contenido de 51 % en peso de CaO y 34 % en peso de P_2O_5 , con 940 kg. de ácido nítrico al 55 % en peso. Se trataron dos tercios del líquido de disgregación, de la misma manera que en el ejemplo I, con 640 kg. de solución de sulfato amónico por hora. El periodo de permanencia en el reactor fué de 10 minutos y en el reactor acoplado seguidamente de 30 minutos. La temperatura en el reactor fué de 34°C aproximadamente y en el reactor acoplado seguidamente de 28°C . Con la filtración se separaron por hora 440 kg. de sulfato cálcico exento de singenita, con una superficie de filtro de 1 m^2 aproximadamente. Al disminuir los periodos de permanencia, en el reactor y en el reactor seguidamente acoplado, a 3 y 9 minutos respectivamente resultó que se necesitaba entonces para la misma cantidad de sulfato cálcico, una superficie de filtro de $1,8 \text{ m}^2$ aproximadamente. Se mezcló el filtrado con la parte restante del líquido de disgregación y se neutralizó esta mezcla con 70 kg. de amoníaco gaseoso por hora. Después de eliminación de agua, granulación y espolvoreado se obtuvo un producto final con un contenido de 24,4 % en peso de nitrógeno y 14,2 en peso de P_2O_5 , que era soluble en agua en su mitad.



EJEMPLO III

5 Se disgregaron por hora 380 kg. de fosfato bruto con un contenido de 51 % en peso de CaO y 37 % en peso de P₂O₅, con 800 kg. de ácido nítrico al 55 % en peso. En el líquido de disgregación precipitaron por hora 610 kg. de sulfato calcico exento de singenita, con ayuda de una solución de sulfato consistente en 820 kg. de solución de sulfato amonico al 40 % en peso, 115 kg. de ácido nítrico al 55 % en peso y 174 kg. de sulfato potásico. El periodo de permanencia y la temperatura en el reactor e igual en el reactor seguidamente acoplado fueron respectivamente de 8 y 17 minutos y de 35 y 29° C.

15 La superficie precisa de filtro fué de 1,6 m². En el caso en que se redujo el periodo de permanencia en el reactor seguidamente acoplado a 8 minutos, resultó que para la misma cantidad de sulfato calcico se precisaba una superficie de filtro de 2 m² aproximadamente. Después de neutralización con 51 kg. de amoniaco gaseoso por hora, 20 eliminación de agua y espolvoreado, se obtuvo un abono sintético de la siguiente composición: 22,5 % en peso de N, 14,2 % en peso de P₂O₅ y 9,4 % en peso de K₂O. El fosfato era soluble en agua en un 95 %.

25 EJEMPLO IV

30 Se disgregaron por hora 418 kg. de fosfato bruto, con un contenido de 51 % en peso de CaO y 34 % en peso de P₂O₅, con una mezcla de 710 kg. de ácido nítrico al 55 % en peso y 174 kg. de ácido sulfurico al 45 % en peso. La



suspensión así obtenida, en la que ya había precipitado una parte del calcio en forma de sulfato cálcico, se llevó a un reactor simultáneamente con 1.020 kg. de una solución de sulfato amónico al 40 % en peso. El periodo de permanencia en el reactor fué de 7 minutos y la temperatura de 32° C. A este reactor se acopló en serie un segundo reactor. El periodo de permanencia de la suspensión en este reactor fué de 15 minutos y la temperatura de 28° C. Se filtró el precipitado, separándose por hora 600 kg. de sulfato cálcico exento de singenita. Se precisó una superficie de filtro de 1,9 m². Después de disminuir los periodos de permanencia hasta la mitad, la superficie de filtro precisa aumentó hasta 3 m² aproximadamente. Después de neutralización con 34 kg. de amoníaco gaseoso por hora, eliminación de agua y espolvoreado resultó un producto final con un contenido de 25 % en peso de N y 17,8 % en peso de P₂O₅. El fosfato en el producto final era soluble en agua en un 95 %.

La presente solicitud que corresponde a la presentada en Holanda con fecha 15 de Octubre de 1.963, bajo el número 299.280 se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

25

N O T A

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de la presente solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años son los

30



siguientes:

5 1º.- Un procedimiento para la preparación de abonos
sintéticos que contienen nitrógeno y fosfato, en el que se
hacen reaccionar productos de disgregación, obtenidos des-
de fosfatos y que contienen nitrato cálcico, con una solu-
10 ción que contiene sulfato amónico y/o sulfato potásico,
con formación de un precipitado de sulfato cálcico; se
separa este precipitado; se neutralizan las aguas madres
con amoniaco; y se sigue tratando de manera conocida,
15 con eliminación de agua y eventual adición de otras sus-
tancias; caracterizado, porque el producto de disgregación
que contiene nitrato cálcico y la solución de sulfato se
mezclan entre sí en una zona de reacción según una pro-
porción por encima de 0,8 moles de compuesto calcico solu-
ble por mol de sulfato, manteniendose en suspensión el
producto de reacción resultante, antes de la separación
del precipitado, 10 minutos como mínimo en un reactor
seguidamente acoplado.

20 2º.- Un procedimiento según la reivindicación 1, ca-
racterizado, porque el periodo de permanencia de la mezcla
de reacción en la zona de reacción es como mínimo de 5
minutos y en la zona de reacción seguidamente acoplada,
como, mínimo de 15 minutos.

25 3º.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1-2
caracterizado, porque la proporción entre el producto de
disgregación que contiene nitrato calcico y la solución
de sulfato está entre 1 y 1,1 moles de compuesto calcico
soluble por mol de sulfato.

30 4º.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1-3
caracterizado, porque la temperatura en la zona de reacción

30 49:0



y en la zona de reacción seguidamente acoplada se mantiene entre 15 y 50° C.

5 5º.- Un procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado, porque las temperaturas en la zona de reacción y en la zona de reacción seguidamente acoplada se mantienen entre 25 y 35° C.

6º.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1-5, caracterizado, porque una parte de la suspensión de sulfato calcico se reúne nuevamente con la solución de sulfato.

10 7º.- Un procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque 1-1,5 % de la suspensión de sulfato calcico pasa nuevamente a la solución de sulfato.

8º.- Procedimiento para la obtención de abonos sintéticos que contienen nitrógeno y fosfato.

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

La presente Memoria consta de diez hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.

20

Madrid,

11 NOV 1954

P.A.

Carli
30 4910

nvgk.-

11 04