PATENTE DE INVENCION

Ref: Your Order No. FA/22944 - Case 1601 - Case B.

332845

Memoria Descriptiva

sobre

"Procedimiento para la preparación de un fertilizante".

Solicitante: W.R.GRACE & CO., entidad norteamericana, residente en 7, Hanover Square, New York 5, New York, EE.UU. de A.

Este invento se refiere a un procedimiento para elaborar fertilizantes en lechada que comprenden nitrógeno y fósforo y, si se desea, otros materiales beneficiosos para la agricultura, estando al menos un 85 % del fósforo en la lechada en forma

Mod. 113

28

disponible para la planta.

A lo largo de la memoria y reivindicaciones, el término "fertilizante en lechada" se denomina a un fertilizante que se halla en suspensión líquida en la que la fase sólida predomina sobre la fase líquida. En general, la lechada contiene sales de nutrimento en forma sólida finamente dividida en solución, así como diversas sustancias inertes que se hallan presentes porque sean subproductos o por que se añadan a propio intento. También pueden haber presentes otros ingredientes activos.

En general, el fosfato monocálcico es soluble en agua y soluble en citrato, el fosfato dicálcico es soluble en citrato pero insoluble en agua y el fosfato tricálcico es insoluble tanto en agua como en citrato. En general, los nutrimentos para plantas que son solubles en agua o en citrato se consideran nutrimentos disponibles para las plantas y aquellos que son insolubles tanto en agua como en citrato no se consideran disponibles y carecen de valor fertilizante. La reversión se refiere al cambio del fósforo de una forma disponible a una que no es disponible.

Por el procedimiento de acidulación, el fósforo no disponible de origen natural en roca de fosfato puede convertirse en una forma disponible. La neutralización puede producir el efecto de hacer que el fósforo disponible revierta a una forma no disponible. Los nutrimentos solubles en agua tienden a lixiviarse de los terrenos cuando fluye el agua a través de la tierra, mientras que los nutrimentos solubles en citrato son

28 OCT 19

resistentes a la lixiviación. Así, la conversión de fosfato soluble en agua a fósforo soluble en citrato es un cambio de utilidad porque reduce la pérdida del fósforo debida a la lixiviación.

El principal objeto de este invento es proporcionar un procedimiento para hacer un fertilizante en lechada, empleando las etapas conocidas de hacer reaccionar roca de fosfato con un ácido para conseguir un acidulado y después neutralizar el acidulado, normalmente añadiendo amoniaco al mismo, en cuyo proceso hay muy poca revisión de fosfato a una forma no disponible para la planta de manera que al menos un 85 % de los fosfatos en la lechada final se hallen en una forma disponible para la planta.

Esto se puede conseguir incluyendo en el acidulado un material que pueda reaccionar con iones de calcio. Dicho material puede denominarse reactivo cálcico. Anteriormente hemos descrito un método de preparar un fertilizante en lechada en el que se usa sulfato potásico como reactivo cálcico.

Ahora hemos hecho el sorprendente descubrimiento de que no es necesario añadir la cantidad de reactivo cálcico que en teoría resulta necesaria si se ha de combinar el reactivo estequiométricamente con el calcio. Además, resulta ventajoso en la preparación de la lechada emplear una cantidad de reactivo cálcico bien por debajo de la cantidad estequiométricamente necesaria e incluir no más del 4 % de reactivo cálcico en el acidulado (calculado como la cantidad que deje un 4 % en peso de ión de sulfato en la lechada

final).

También hemos descubierto que si se halla presente ácido sulfúrico en la mezcla de ácido, no solo servirá como acidulante sino también servirá para evitar la reversión del fosfato. El ácido sulfúrico deberá ser suficiente para proporcionar un 0,5 % en peso de ión de sulfato en la lechada final, pero se halla sujeto al límite superior de un 4 %.

Por consiguiente, el invento comprende un procedimiento para la preparación de un fertilizante en lechada que comprende las operaciones de acidular primero roca de fosfato para convertir al menos un 85 % del fósforo contenido en dicha roca de fosfato a una forma disponible para la planta y después amonizar la roca acidulada, caracterizado porque se bloquea la reversión de dicho fósforo a un nivel inferior del 85 % de fósforo disponible para la planta, incluyendo en dicho acidulado un reactivo capaz de reaccionar con iones de calcio, incluyéndose dicho reactivo Ca en dicho acidulado en una cantidad inferior a la necesaria en teoría para reaccionar con suficiente calcio para mantener el nivel de fósforo disponible en un 85 % por lo menos. El invento comprende también un procedimiento para formar un fertilizante en lechada que comprende el tratamiento de la roca de fosfato con un ácido para formar un acidulado y después neutralizar el acidulado, caracterizado porque se usa como ácido una mezcla de ácido que contiene ácido sulfúrico en cantidad suficiente para proporcionar de un 0,5 a un 4 % en peso de ión de sulfato en la lechada final.

280.

En resumen, para llevar a cabo una forma de este invento, se añade roca de fosfato triturada a una velocidad controlada a una mezcla acidulante que comprende ácido sulfúrico y la roca de fosfato se acidula convirtiendo el fósforo en una forma disponible para la planta. Después de esto, se añade amoniaco al acidulado a velocidad regulada para neutralizar prácticamente la mezcla de la reacción. Después de esta operación se puede añadir KCl y otros materiales beneficiosos para la agricultura. Todo el proceso se lleva a cabo mientras se mantiene fluida la mezcla de la reacción, obteniéndose un nuevo fertilizante mejorando en forma de lechada.

En esta memoria se emplean las abreviaturas siguientes: proporción 1-1-1 que puede ser un grado 9-9-9 y proporción 1-2-1 que puede ser un 7-14-7 y series similares. Estas series representan la relación N-P-K de un fertilizante expresado como la proporción en equivalentes en peso de contenido en N-P_2O_5-K_2O de Nitrógeno-Fósforo-Potasa. A pesar de que el fósforo se expresa como P_2O_5 y la Potasa como K_2O los elementos pueden hallarse presentes realmente en otras formas químicas. TPA = Acido fosfórico total (como P_2O_5); CI = Fósforo insoluble en citrato (como P_2O_5); y APA = Acido fosfórico disponible (como P_2O_5). La amoniación se usa en su más amplio sentido y comprende la introducción de iones de amonio como sales o bajo cualquier otra forma.

Cuando se acidula fosfato de roca se cree que el fósforo se convierte directamente de una forma tri

28 OCT 1988

cálcica a una forma monocálcica. La conversión de este fosfato monocálcico a fosfato dicálcico resultaría útil porque reduciría la pérdida de nutrimento debido a la lixiviación, pero se debería procurar solamente si se puede evitar la posterior reversión a fosfato tricálcico.

Según el procedimiento de este invento, el producto final contiene al menos un 85 % y, normalmente, un 90 % del fosfato en forma disponible para la planta. Además esto se puede conseguir sin enfriamiento suplementario que suele ser necesario.

Al realizar el ajuste de calcio a fósforo en un fertilizador de 7-14-7, como el del Ejemplo 1, con ácido sulfúrico (H_2SO_4) se descubrió que era necesaria una cantidad de H_2SO_4 igual al 2,6 % aproximadamente del peso final del lote para producir un fertilizante que tuviera aproximadamente un 92 % de su fósforo en forma disponible para la planta y aproximadamente un 8 % de su fósforo en forma no disponible. En teoría, esto proporcionaría suficiente sulfato para ligar solamente un 14,1 % del calcio presente en la roca de fosfato en el fertilizante. Cuando no se añadió sulfato a dichas formulaciones fertilizantes el contenido de fosfato revirtió a aproximadamente el 50 % de fosfato no disponible al añadir amoniaco. La adición de mayores cantidades de H_2SO_4 en un fertilizante de 7-14-7 no parece que reduzca significativamente la reversión por debajo de un nivel del 8 %. En operaciones a escala industrial, donde la mezcladura pudiera no ser tan completa como en el laboratorio, se pueden necesitar cantidades lige-

ramente mayores de sulfato para obtener igual eficacia.

Cuando la cantidad de sulfato añadido a la formulación en lechada, como las formulaciones expuestas en los ejemplos al final de esta memoria, excede de aproximadamente un 4 % del lote final, la lechada pierde sus características y se convierte en sólido. Por consiguiente, en un fertilizador de 1-1-1 como el del Ejemplo 3, la cantidad de sulfato de potasio añadido deberá ser mayor del 3 % en peso pero menor del 4 % basado en el peso del $SO_4^=$.

Cada formulación forma un sistema químico diferente y la cantidad de sulfato ($SO_4^=$) que es necesaria para evitar la reversión en una formulación puede no ser suficiente en otra. Lo mismo ocurre respecto a la cantidad de sulfato que producirá la solidificación del lote. La cantidad difiere ligeramente en cada formulación. No obstante, usando las enseñanzas de este invento las cantidades pueden determinarse fácilmente comenzando con una pequeña cantidad de sulfato, en lotes pequeños de ensayo, por ejemplo de un 0,5 % y aumentando la cantidad lentamente hasta hallar la cantidad apropiada. Cada lote puede analizarse cada vez que se aumenta la cantidad de ($SO_4^=$) hasta hallar la cantidad óptima de adición de $SO_4^=$.

Al llevar a la práctica el invento, se trata roca de fosfato con una mezcla de ácido incluyendo ácido sulfúrico normalmente en concentración con ácido nítrico o fosfórico para convertir el fosfato no disponible de la roca de fosfato a una forma disponible. Normalmente se incluye ácido nítrico porque no solo con-

vierte el fosfato en una forma disponible de fósforo sino que además añade nitrógeno a la mezcla resultante. El ácido nítrico al igual que la roca de fosfato no es normalmente un material fertilizante muy deseado en su forma pura. No obstante, después que se ha hecho reaccionar ácido nítrico con roca de fosfato y se neutraliza el acidulado con amoniaco, el ácido nítrico, la roca de fosfato y el amoniaco proporcionan una mezcla fertilizante excelente. El ácido sulfúrico añade otro elemento nutritivo necesario, el azufre. Dependiendo del análisis particular de nitrógeno y fósforo necesario, se pueden incluir otros ácidos con los agentes acidulantes, se pueden utilizar otras fuentes suplementarias de fósforo y otros agentes neutralizantes.

Cuando se realiza la fase de acidulación del proceso de este invento, tanto si se usa ácido nítrico solo o una mezcla de ácido sulfúrico con ácido nítrico o ácido fosfórico, es importante tener una concentración de ácido medida por la proporción molar de iones de hidrógeno con respecto al valor de P_2O_5 de fósforo de la roca en exceso de 6/1. Naturalmente, los iones de hidrógeno en cuestión están limitados a hidrógeno activo.

El ácido se coloca en un reactor equipado con un agitador y la roca de fosfato se añade lo más rápidamente que pueda mezclarse con el ácido. Para obtener una buena acidulación el ácido y el fosfato deben mezclarse totalmente en completo contacto entre sí.

Se añade un agente aniónico/de superficie activo al reactor simultáneamente con la roca de fosfato en una

cantidad suficiente para regular la formación de espuma y facilitar el proceso de elaboración. Existe un buen número de agentes activos de superficie bien conocidos apropiados como dispersantes de espuma. En general, éstos son las sales de metal alcalino de moléculas sulfonadas de cadena larga, v.g., ácidos grasos sulfonados, hidrocarburos sulfonados, (incluyendo los alquil sulfonatos aromáticos, y otros similares. Como despumantes apropiados de estos tipos generales, o sus equivalentes, se hallan disponibles en mercado los de las marcas registradas OA-5 (sal sódica de ácido oleíco sulfonado), Swift 67A, Hodag Nalco 74 y Unitex Defoamer -P.

Se ha descubierto que el agente aniónico activo de superficie no solo tiene importancia como despumador, sino también como ayuda para la fluidez. La cantidad de agente activo de superficie aniónico necesaria para controlar la espuma ha de ser una cantidad suficiente para funcionar también eficazmente como dispersante, manteniendo una buena fluidez en la lechada y ayudando a hacer que la lechada no sea tixotrópica.

Después de terminar de añadir la roca de fosfato y de haber transcurrido un lapsus de tiempo para obtener una acidulación sensiblemente completa de la roca de fosfato, se comienza con la neutralización del lote añadiendo amoniaco anhidro. La acidulación continuará normalmente durante un corto periodo de tiempo después de haber comenzado a añadir el amoniaco.

Al considerar cuándo se ha de añadir el ácido sulfúrico se deben tener presentes varios factores. El

ácido sulfúrico tiene ciertos niveles intermedios de concentración en los que es particularmente corrosivo y puede ser conveniente evitar dichas concentraciones para prolongar la vida del reactor. Se ha observado que cuando el ácido sulfúrico se añade después de haber añadido parte del amoniaco (hasta un 20 %), una etapa de elaboración en espeso por la que pasa el lote a un pH de aproximadamente 1-2 es menos grave que cuando el ácido sulfúrico se añade durante la fase de acidulación del proceso de elaboración. Naturalmente, cuando se añade el ácido sulfúrico después de haber comenzado la neutralización con amoniaco, se pierde parte del valor de acidulación, pero la ganancia en fluidez durante la etapa de alaboración en espeso es a menudo suficientemente importante para hacer que merezca la pena la pequeña pérdida en acidulación. El lote es lo suficientemente ácido después de haber añadido un 20 % del amoniaco para que el H_2SO_4 produzca un buen efecto de acidulación.

Ya se ha descrito la adición de sulfato como preventivo de reversión. Cuando el contenido de sulfato excede de aproximadamente un 4 % en una formulación como las que se exponen en los ejemplos, la lechada perdería sus características de fluidez y se solidificaría. Así, en la práctica se usa normalmente ácido sulfúrico en las lechadas, a menos que sea apropiado de otra forma, en proporciones de aproximadamente 1/2 - 4 % sobre la base del peso de $SO_4^=$ del producto final.

Se introduce amoniaco en el acidulado hasta que se obtiene un pH sensiblemente neutro. Aunque existe

alguna variación entre una formulación y otra, se ha observado en general que un pH de aproximadamente 7,5 proporciona una lechada que tiene sus mejores propiedades físicas conmensuradas con una neutralidad que no daña significativamente los depósitos de almacenaje de acero dulce y el equipo de aplicación. A medida que el pH sube por encima de 6,5 el lote comienza a acercarse a la saturación y el amoniaco tiende a absorberse con mayor dificultad y a perderse más fácilmente. Adicionalmente, se ha hallado que las lechadas que contienen ácido fosfórico tienen una tendencia a convertirse en geles imbombeables durante el almacenamiento cuando sus pHs acaban siendo del orden de 6,5 a 7,5. Esto se puede remediar durante la manufactura terminando el lote a un pH de 6,5 o inferior o a un pH de 7,5 o superior. Un pH de 4 resulta a veces satisfactorio, un pH de 5 da buenos resultados pero un pH de 6,0 a 6,5 es mejor. El pH del lote se halla normalmente por debajo de 1 cuando comienza la adición de amoniaco.

Las etapas espesas son un factor en la elaboración de todas las formulaciones dadas en los ejemplos comprendidos en esta memoria. A medida que progresa la amoniación se manifiesta una etapa espesa a un pH en general del orden de aproximadamente de 1-2. En ciertos casos los lotes de elaboración casi se han solidificado cuando la velocidad de amoniación era demasiado elevada en relación con otras condiciones de elaboración en ese punto. Si no se reduce la velocidad de amoniación en ese momento, el lote puede solidificarse totalmente. Una segunda etapa de espesamien

28

to ocurre generalmente a un pH de aproximadamente de 4-5. Esta etapa generalmente parece ser menos gravo que la primera etapa de espesamiento. Cuando un lote se hace más espeso el amoniaco inyectado constituye un problema porque forma bolsas y se reune en cantidades que pasan a través de la mezcla en lugar de dispersarse.

Un cuidadoso control de la concentración, temperatura y velocidad de amonización puede eliminar la dificultad de la etapa de espesamiento. La viscosidad durante la elaboración se regula en un alto grado mediante la relación existente entre la concentración del lote, velocidad de amonización, temperatura y el pH del lote. En general, se ha averiguado que aumenta la dificultad de la etapa de espesamiento a medida que aumenta la proporción de adición de amoniaco. Contrariamente, una disminución en la proporción o velocidad de amonización disminuye la dificultad de la etapa de espesamiento. Un aumento de la temperatura disminuye la dificultad de la etapa de espesamiento y por tanto puede proseguir la amonización a una elevada velocidad cuando aumenta la temperatura sin que ocurra una indebida dificultad en la etapa de espesamiento. Una reducción en el contenido del agua aumenta la concentración del lote y reduce las dificultades de la etapa de espesamiento en formulaciones 1-2-x pero si se elimina demasiada agua el material perderá, como es lógico, fluidez porque se secaría. En formulaciones de 1-1-x un aumento en el contenido de agua añade fluidez y reduce las dificultades de la etapa de espesamiento. No

obstante, la adición de agua deberá reducirse a la mínima cantidad necesaria para mantener el sistema fluido hasta después de haberse terminado prácticamente la acidulación porque el agua diluirá el ácido y le hace ser un acidulante menos eficaz.

En general, el contenido de agua de la lechada se mantiene a un mínimo porque cuanto más concentrada sea la lechada tantos más elementos nutritivos habrá por unidad de volúmen. El valor de un fertilizante es directamente proporcional a la cantidad de nutrimentos que contiene y por consiguiente cuanto más concentrada sea la lechada tanto más valiosa será la unidad de volúmen. Solo se añade suficiente agua para suministrar la fluidez necesaria.

El agua se añade normalmente en diversos periodos diferentes durante la elaboración de un lote. En las formulaciones 1-1-x dadas en los ejemplos se añade en principio solo el agua suficiente con el ácido para mantener fluido el sistema. El agua añadida en principio se mantiene a un mínimo porque diluye el ácido, reduciendo su efectividad como acidulante. El resto del agua de la formulación se añade normalmente después de la acidulación, inmediatamente antes de comenzar la amoniación. La cantidad de agua necesaria para reponer el agua perdida por evaporación o ebullición se calcula y añade también en este momento. Se suele guardar un poco del agua para poder compensar las pequeñas variaciones en la elaboración variando la cantidad de agua que se añade al final de cada proceso de elaboración.

28

No obstante, en las formulaciones de proporción 1-2-x dadas en los ejemplos disminuye el riesgo de que ocurra una etapa de espesamiento durante la amonización puesto que disminuye la cantidad de agua añadida antes de comenzar la amonización. Esto resulta sorprendente porque se podría creer que el agua añadiría fluidez, pero se ha descubierto que esto no es cierto con la cantidad máxima de agua permisible para cumplir con el análisis. Por tanto, la mayor parte del agua se añade al final del proceso de elaboración de las formulaciones de 1-2-x. No obstante, en esas formulaciones de proporción 1-2-x deberá haber presente suficiente agua durante la amonización para evitar que se sobresature el lote acidulado de manera que no absorba con facilidad el NH_3.

En general se ha hallado que es necesario, cuando se elaboran fertilizantes en lechada por amonización de roca de fosfato acidulada, enfriar los reactivos en el curso de la amonización para salvar varios problemas. No obstante, existen dos problemas de importancia en el empleo de refrigeración suplementaria. Primero, aumenta el tiempo necesario para terminar la elaboración de cada lote y, segundo, se produce tanto calor en la reacción de amonización que se necesita una gran capacidad de enfriamiento para mantener la temperatura de un lote por debajo de 92°C en las operaciones a escala industrial. En los sitios donde están instaladas algunas fábricas no hay disponible suficiente agua para la refrigeración por agua de los reactores durante la amonización.

28 OCT. 196

Se ha descubierto que se puede elaborar una lechada de buena calidad solamente con enfriamiento ambiental cuando el procedimiento se realiza cuidadosamente de acuerdo con los principios de una modalidad de preferencia de este invento. Los problemas mencionados en los tres párrafos anteriores suelen presentarse durante la elaboración y presentan dificultades pero la experiencia ha demostrado que se pueden producir buenas lechadas usando solamente refrigeración ambiental cuando se siguen los procedimientos descritos en esta memoria. Es particularmente importante obtener proporciones exactas de los ingredientes y suministrar esos ingredientes en las proporciones correctas y en el orden correcto cuando no se emplee refrigeración suplementaria.

Si se desea obtener un fertilizante con contenido en potasa, se puede añadir KCl (muriato de potasa) después que la amonización haya neutralizado el lote. Normalmente es preferible añadir KCl poco antes de que haya terminado la amonización porque el KCl enfriará parcialmente el lote cuando no se use refrigeración suplementaria. El enfriamiento del lote permite que continúe la amoniación a una velocidad más elevada cuando se desee acortar el tiempo de elaboración del lote. Es importante que se neutralice el lote suficientemente antes de añadir KCl para eliminar prácticamente su reacción con los iones de H libre que producirían HCl. Cuando se añade más temprano K_2SO_4 en el proceso para inhibir la reversión, la potasa proporcionada por el K_2SO_4 puede contarse al calcular la cantidad

28

del K total que debe añadirse para alcanzar el análisis deseado.

Se ha averiguado que se pueden incluir elementos en cantidades muy pequeñas en los fertilizantes de este invento, si se combinan en la forma apropiada y en el tiempo debido durante la elaboración.

Las lechadas producidas por este invento pueden contener también ingredientes beneficiosos para la agricultura además de los elementos citados como son nutrim-entos adicionales para las plantas, insecticidas y herbicidas. Además, aquellas lechadas que contienen $SO_4^{=}$ para evitar la reversión, tienen en sí una cantidad importante de elemento nutritivo para plantas, azufre.

Usando la lechada como vehículo para esos ingredientes beneficiosos para la agricultura, se reduce el número de aplicaciones agriculturales independientes que se necesitan hacer y aumenta la igualdad de aplicación cuando algunos de los materiales deben aplicarse en pequeñas cantidades.

Se ha mezclado un insecticida, aldrin, con varias lechadas preparadas según se indica en los ejemplos comprendidos en este memoria después de haberse completado la elaboración de la lechada. Al cabo de una semana de almacenaje a temperatura ambiente (24-26°C) se halló que el aldrin era 100 % estable y que la lechada no se vió afectada. También se pueden aplicar herbicidas como son el Atrazine (2-cloro-4-etilamino-6-isopropilamino-s-triacina) y Amiben (ácido 3-amino-2,5-diclorobenzoico) con las lechadas en las debidas

28 OCT 1966

condiciones. Supone, como es lógico, una gran ventaja el combinar herbicidas y lechadas de fertilizantes porque, en general, el fertilizante estimulará el crecimiento de plantas nocivas y el herbicida será más eficaz en su erradicación selectiva de su crecimiento si se combina con el fertilizante en las debidas condiciones. Muchos herbicidas actúan por un exceso de estimulación del desarrollo de las plantas y la combinación directa del herbicida y el fertilizante puede mejorar de hecho la eficacia del herbicida en una cantidad dada.

En general los fertilizantes en lechada proporcionados por este invento se secan formando glóbulos visibles duros de color claro. Naturalmente, los diversos aditivos pueden afectar al color de la lechada sin afectar a sus demás propiedades físicas o a su valor agricultura. En general tienen una densidad de aproximadamente 1,3-1,6, una cantidad suficiente de agente aniónico activo de superficie para que se puedan impulsar fácilmente mediante bomba, para que no sean tixotrópicos y para que se puedan pulverizar o rociar en el momento apropiado de su aplicación. Al menos un 85 % y normalmente de un 90 a un 95 % de su fósforo se halla en forma soluble en citrato y su contenido de agua es de aproximadamente 24-38 %. En algunas circunstancias particulares puede resultar satisfactorio un contenido de agua del 15 al 50 %. Las lechadas son normalmente lo suficientemente neutras para no ser corrosivas del acero dulce, relativamente. Normalmente el pH es de 5 a 6,5.

Las lechadas de este invento tienen muchas ventajas adicionales. Puesto que son líquidas pueden rociarse sobre el terreno de una manera que de una cantidad sensiblemente uniforme de pequeños glóbulos de fertilizante. Aun cuando el viento sople a 32 kms por hora se puede obtener una distribución uniforme. Cuando los pequeños glóbulos de fertilizante tocan el suelo, se adhieren al terreno y no se amontonan como lo hacen los fertilizantes secos. Se pueden incluir muchos tipos diferentes de materiales en las lechadas. Se pueden poner en las lechadas sólidos en suspensión y se pueden mezclar con ellas muchos líquidos. Como es lógico, sería muy difícil mezclar una pequeña cantidad de líquido por igual en una gran cantidad de fertilizante seco y muchos sólidos no quedan bien en suspensión en soluciones fluidas de fertilizante. Otra característica conveniente de la lechada es la característica que tiene de aparecer en forma de pequeñas chispas o glóbulos que contrastan en color con el terreno en la mayoría de los casos. Por consiguiente, proporcionan una indicación visual clara de las áreas que han sido rociadas y con ello se reduce el riesgo de una fertilización por exceso, por defecto o desigual.

Los ejemplos siguientes describen el invento sin limitar su alcance.

A título de ejemplo se emplea como reactor un recipiente de acero inoxidable de 3 m. de altura por 2 m. de radio cubierto en la parte superior y equipado con un agitador, chaqueta de refrigeración, bocas de admisión de sólido y de ácido en la parte superior

28 OCT 1966

cubierta, un conducto de ventilación con un ventilador impelente para expulsar gases y vapores y una boca de admisión de amoniaco anhidro que se extiende por la parte superior cubierta y desciende por el costado del recipiente terminando en un anillo que descarga bajo el impulsor del agitador. El recipiente reactor puede montarse en una báscula para pesar fácilmente los ingredientes a medida que se añaden al recipiente.

Las formulaciones comerciales de los ejemplos siguientes se realizaron en un recipiente reactor montado sobre una báscula, según se ha indicado. Cuando se añadió la roca de fosfato al ácido, las mezclas de los diversos materiales dieron lugares a pérdidas incluyendo polvo y dióxido de carbono que se desprendió de la reacción. Durante el periodo en que ocurría la pérdida, se añadieron de 20 a 25 kgs, dependiendo de la formulación, de sal de Na de despumador de ácido eléico sulfonado al recipiente de la reacción según se necesitó para controlar la espuma. Se ha averiguado que el peso neto de pérdida durante este periodo es de aproximadamente 4 %. Por consiguiente, en cada ejemplo, el peso en báscula es menor que el peso real de la roca de fosfato y el despumador añadido. Los pesos reales supuestos se ponen entre paréntesis () y el peso combinado en báscula de la roca de fosfato y despumador se pone sin paréntesis.

Durante la elaboración se pierde una considerable cantidad de agua por evaporación y esta agua debe añadirse al final del proceso según se necesite para dejar en su peso el lote acabado. Se observará a

medida que transcurren los ejemplos que se compensa la pérdida de esta agua añadiendo agua en las diferentes etapas del proceso de elaboración en diferentes ejemplos según sea lo más apropiado para cada situación. Cualquier cantidad de agua no indicada de una forma específica a añadir en un punto dado en un ejemplo se ha de añadir al final del procedimiento del ejemplo.

El tipo de ácido fosfórico usado no tiene una vital importancia. En los ejemplos siguientes se usa ácido fosfórico verde de proceso en húmedo. No obstante, también es apropiado un buen ácido de horno. Es obvio que la cantidad de agua del ácido debe tenerse en cuenta al calcular el agua necesaria para las formulaciones. En general, prácticamente cualquier ácido fosfórico de tipo comercial resulta apropiado/igual ocurre con respecto al ácido sulfúrico o al ácido nítrico.

La roca de fosfato empleada en los ejemplos fue roca de fosfato de Florida y tenía un tamaño de partícula de prácticamente el 100 % de 30 mallas y aproximadamente de un 60 a un 70 % de 200 mallas normas USA. Todos los ejemplos comerciales dados se realizaron a las temperaturas normales climáticas en los Estados Unidos con variaciones de $-18^{o}C$ a $38^{o}C$. Los ejemplos de laboratorio se realizaron a temperatura ambiente normal de 21 a $27^{o}C$.

Los grados de los materiales usados en las formulaciones de los ejemplos siguientes se indican a continuación. Los análisis supuestos de los ingredientes se exponen entre paréntesis:

Acido nítrico, 55-57 % (56,0 % HNO_3); ácido fosfórico,

75% (54,0% P_2O_5). Roca de fosfato, 75 BPL (34,0% P_2O_5); sal de Na de ácido sulfonado, 1:3 dilución en agua; amoniaco, 82% (82% N); muriato de potasa 60-62% (60,0% K_2O); sulfato de potasa 50-51% (50,0% K_2O); ácido sulfúrico, 66% Be (93,0% H_2SO_4); y aldrin, 40% en peso. En la sección de la proporción de ingredientes de cada ejemplo el valor del agua dado incluye el agua del ácido nítrico y del ácido fosfórico, suponiendo un 22% de agua en el ácido fosfórico. Los valores de P_2O_5, K_2O y $SO_4^=$ dados son los equivalentes de P_2O_5, K_2O y $SO_4^=$ de los ingredientes contribuyentes P, K y $SO_4^=$ tanto si están presentes como si nó en forma de P_2O_5, K_2O o $SO_4^=$.

Cada uno de los ejemplos siguientes puede dar un producto que de un análisis ligeramente superior al análisis calculado. Esto es costumbre en la Industria de Fertilizantes de los Estados Unidos, para evitar el riesgo de sanciones por las leyes de la mayoría de los estados para las ventas comerciales de fertilizantes con análisis bajos. Existe una variación normal en el cálculo permitido dentro del grado de los ingredientes comerciales usados para llevar este invento a la práctica. Desde un punto de vista científico o técnico es posible ajustar la proporción de reactivos para llegar a un análisis determinado si así se desea. La proporción de N-P-K, el pH, la fluidez y la conversión del fósforo del producto final se hallan sujetos a control químico por un operario experto cuando se opere según las enseñanzas expuestas en esta memoria.

Existen otros factores diversos que también exigen la sobreformulación ocasional. La cantidad de amo-

28 OCT

niaco necesario para la neutralización a un pH dado varía algo con los diferentes embarques de roca de fosfato. Se cree que esto es debido a variaciones desconocidas en las clases y cantidades de impurezas en la roca. Para producir un producto de 1-1-x usando solamente ácido nítrico como acidulante se descubre que la cantidad mínima de ácido nítrico necesaria para una buena conversión o acidulación de la roca de fosfato es tal que, después de la amonización, resulta una sobreformulación de nitrógeno. En todos los casos el producto final contendrá una pequeña cantidad de contenido en P_2O_5 en la forma no disponible o insoluble en citrato. Es necesario poder pronosticar esta cantidad y sobreformular en P_2O_5 de una forma tal que el P_2O_5 total menos el P_2O_5 insoluble en citrato produzca un P_2O_5 disponible en cantidad satisfactoria.

EJEMPLO 1

Lote de 13.600 kgs de 7-14-7
(conteniendo H_2SO_4)

Materia Prima	Kg.	Kg.N	TPA	Kg K_2O
Agua				
Total	3958			
(añadido al comenzar	(2155)			
Acido nítrico	2372	295		
Acido fosfórico	2254		1217	
Acido sulfúrico	349			
Roca de fosfato	(2316)		794	
Acido oléico sulfonado, sal de Na	(18)			

Peso en báscula de roca y ácido oléico sulfonado, sal de Na	2263			
Amoniaco	823	675		
Muriato de potasa	1588	—	—	952
Total	13.607	970	2011	952
Análisis de formulación		7.13	14.78	7.00
APA calculado			14.2	

La proporción de ingredientes fué por tanto HNO_3 20, P_2O_5 como ácido fosfórico 18, P_2O_5 como roca de fosfato 12, NH_3 18, H_2O al principio 54, H_2O total 81, ácido oléico sulfonado, Na sal 0,07, H_2SO_4 5, y K_2O como KCl 14.

Primero se puso en marcha el agitador y después se añadió toda el agua de la formulación más todo el ácido sulfúrico, ácido nítrico y ácido fosfórico al reactor en cualquier orden deseado y se mezclaron completamente. Después se añadió la roca de fosfato a la mezcla de ácido a una velocidad sensiblemente uniforme durante un período de unos 12 minutos. Simultáneamente con la adición de la roca de fosfato, se roció la sal de Na de ácido oléico sulfonado sobre la espuma que comenzaba a formarse, según resultó necesario para controlar la formación de espuma y en una cantidad de unos 23 kgs. Después de esperar unos 10 minutos (medidos desde el momento de haber terminado de añadir la roca), para dejar que se completara eficientemente la acidulación de la roca de fosfato y la conversión prácticamente completa de P_2O_5, se comenzó la operación de amoniación del aci-

dulado.

En el ejemplo 1 el amoniaco se añadió en principio a una velocidad de 1,5 kgs.NH_3/min/ton. del producto final hasta haber añadido un 28% del amoniaco total. Se ha descubierto que ocurrirá una etapa espesa cuando se haya añadido aproximadamente de un 30 a un 35% del amoniaco total y se alcance un pH de aproximadamente 2,0. Antes de correr el riesgo de que tenga lugar una etapa de espesamiento la única limitación conocida respecto a la adición de amoniaco es la velocidad a la que éste pueda ser absorbido por el acidulado. Por consiguiente, la velocidad inicial de adición de amoniaco se basa en la velocidad observada a la que el amoniaco pueda ser absorbido.

En el momento de haber terminado de añadir el 28% inicial del amoniaco, la temperatura del lote deberá haber alcanzado por lo menos 88°C debido al calor proporcionado por la reacción exotérmica de la amonización. Se ha descubierto que esto ocurre aún cuando la temperatura ambiente en la que se comienza la elaboración sea tan baja como la que impera normalmente durante el invierno en el occidente medio. No se efectúa refrigeración suplementaria.

Después de haber añadido el 28% del amoniaco se emplea una segunda proporción de adición de amoniaco a razón de 1 kg. NH_3/min/ton. del producto acabado si la temperatura es de 88°C por lo menos en ese momento. Esta segunda proporción o velocidad de adición de amoniaco se mantiene hasta haber añadido un 50% del amoniaco total. Si la temperatura se halla por debajo de 88°C al

28 1966

principio de la segunda adición de amoniaco se deberá reducir la adición a 0,5 kgs NH_3/min/ton de producto acabado. Si la temperatura es muy baja se deberá reducir aún más esta adición de amoniaco. Se puede reducir el riesgo de la dificultad de una etapa de espesamiento durante la segunda amonización aumentando la temperatura o disminuyendo la velocidad de la adición. El riesgo de una etapa de espesamiento habrá pasado cuando se haya añadido de un 45 a un 50% del amoniaco total y el pH haya alcanzado un valor de 3,0.

Después del periodo de la segunda adición de amoniaco se comienza una tercera adición de amoniaco. Al principio de esta fase de adición la velocidad se aumenta a 1,5 kgs NH_3/min/ton del producto final.

En el momento de comenzar la tercera adición de amoniaco el lote de elaboración se hallará a la temperatura de ebullición o muy cerca de esa temperatura y el calor resultante de la reacción del amoniaco añadido con el acidulado se disipará por la evaporación de agua del lote. Cuando la ebullición se hace vigorosa se perderá amoniaco debido al paso de gases (paso de vapor de amoniaco libre a través y fuera de la mezcla) si la velocidad de adición del amoniaco es demasiado grande. A medida que el lote se aproxima a un pH de 7 a la temperatura de ebullición aumenta la tendencia del amoniaco a pasar de largo sin ser absorbido. Si el amoniaco comienza a pasar sin ser absorbido, se puede ver normalmente y se puede reducir la velocidad de adición del amoniaco por debajo del máximo de 1,5 kgs de NH_3/min/ton de producto. Cuando el lote se aproxima a un

28 OCT 1966

pH de 6 o una entrada total de amoniaco de aproximadamente el 90%, la velocidad de amonización se habrá reducido normalmente por debajo de 13,6 kgs por minuto.

El muriato de potasa se añadió directamente al recipiente del reactor cuando el lote hubo alcanzado un pH de aproximadamente 6 o una entrada total de amoniaco del 90% aproximadamente. La amonización se detuvo en este punto el tiempo suficiente para añadir el muriato de potasa. También es conveniente añadir cualquier cantidad de agua que se hubiera perdido por evaporación en este momento. Estas adiciones enfrían el lote lo suficiente para permitir que se complete la amonización a una velocidad de 13,6 kgs por minuto sin pérdida de amoniaco. Debemos recordar que la velocidad a la que el lote puede absorber amoniaco aumenta con la disminución de la temperatura.

Se continúa la amonización a un pH de 6,5 para evitar la posibilidad de corroer los depósitos de almacenaje y agitador y también para retardar la sedimentación durante el almacenamiento. La terminación de la amonización se basa en las lecturas del pH tomadas en el lote. Puede ser necesario continuar la amonización ligeramente más allá del peso de amoniaco en la fórmula para obtener un pH de 6,5 y, si se hace así, la cantidad de agua añadida el final del proceso del Ejemplo 1 podrá ser correspondientemente menor.

Se puede usar un registrador de pH automático para comprobar el pH o bien se puede tomar la lectura del pH por vía de un medidor cada 5-10 minutos o aún a intérvalos más cortos a medida que el pH sube hacia

6,5 para obtener un pH final de aproximadamente 6,5, v. g., 6,3-6,7.

Las altas velocidades de amonización a elevadas temperaturas indicadas en este fórmula acortan el tiempo del proceso de elaboración y al mismo tiempo evitan la dificultad de una etapa de espesamiento en la formulación dada pero no proporcionan un pH muy estable. El tiempo total de elaboración de esta fórmula fué de unos 100 minutos.

Se ha determinado en el laboratorio que las velocidades elevadas de amonización producen un aumento de la reversión. También se ha demostrado que la reducción de temperatura y amonización por debajo de esos niveles usados en esta formulación industrial dan un pH más estable, mejores características de suspensión y menos reversión de fósforo. Así, es deseable algunas veces amoniazar el lote a una velocidad menor al par que se mantiene una temperatura menor. Si se dispone de agua suficiente en el lugar de la fábrica se pude usar la chaqueta de agua del reactor para reducir la temperatura del lote. Naturalmente, una velocidad reducida de amonización reduciría el calor producido por la reacción en un momento dado espaciando la reacción durante un periodo de tiempo más largo. Después de la amonización se añade más agua si fuera necesario para que el lote tome su peso y entonces se saca el producto del reactor.

EJEMPLO 2

Lote de 13.600 kgs de 7-14-7 con Aldrin (insecticida)

Materia prima	Kg.	Kg.N	Kg. TFA	Kg. K_2O
Agua				
Total	3608			
(añadido al principio)	(2155)			
Acido nítrico	2932	365		
Acido fosfórico	2352		1270	
Roca de fosfato	(2316)		794	
Acido Oléico Sulfonado, sal de Na	(18)			
Peso en báscula de roca y ácido oléico sulfonado, sal de Na	2263			
Amoniaco	810	665		
Muriato de potasa	1588			952
Aldrin	54			
Total	13.607	1030	2064	952
Análisis de formulación		7.57	15.17	7.00
APA calculado			14.4	

La proporción de ingredientes fué por tanto, aproximadamente: HNO_3 24, P_2O_5 como ácido fosfórico 19, P_2O_5 como roca de fosfato 12, NH_3 12, H_2O al principio 58, H_2O total 79, ácido oléico sulfonado, sal de Na 0,07, K_2O como KCl 14, y aldrin 0,8.

Primero se puso en marcha el agitador del reactor y después se añadió toda el agua de la formulación más todo el ácido nítrico y ácido fosfórico al reactor en cualquier orden deseado y se mezcló totalmente. Después se añadió la roca de fosfato a la mezcla de ácido a una velocidad sensiblemente uniforme durante un periodo de unos 12 minutos. Simultáneamente con la adición de la

roca de fosfato se roció o chorreó la sal Na de ácido oléico sulfonado, sobre la espuma en formación según fué necesario para controlar la espuma y en una cantidad de unos 23 kgs. Después de esperar unos 10 minutos (medidos desde el momento de haber terminado de añadir la roca), para permitir la terminación eficiente de la acidulación de la roca de fosfato y la conversión prácticamente completa de P_2O_5, se comenzó la amonización del acidulado.

En el Ejemplo 2 se añadió el amoniaco en principio a la velocidad de 1,5 kgs de NH_3/min/ton del producto final hasta haber añadido un 28% del amoniaco total. Se ha descubierto que ocurrirá una etapa de espesamiento cuando se haya añadido aproximadamente de un 30 a un 35% del amoniaco total necesario y se haya alcanzado un pH de aproximadamente 2,0. Antes de correr el riesgo de que ocurra una etapa de espesamiento la única limitación conocida respecto a la velocidad de adición del amoniaco es la velocidad a la que el amoniaco puede ser absorbido por el acidulado. La velocidad inicial de la adición de amoniaco se basa por consiguiente en la velocidad observada a la que se puede absorber el amoniaco.

En el momento de haber terminado de añadir el 28% inicial de amoniaco, la temperatura del lote deberá haber alcanzado por lo menos 88°C debido al calor proporcionado por la reacción exotérmica de la amonización. Se ha averiguado que esto ocurre aún cuando la temperatura ambiente en la que comienza la elaboración sea tan baja como la que impera normalmente durante el

invierno en los Estados Unidos. No se efectúa refrigeración suplementaria.

Después de haber añadido el 28% del amoniaco se emplea una segunda proporción o velocidad de adición de amoniaco a razón de 1 kg de NH_3/min/ton del producto acabado si la temperatura es de 88°C por lo menos, en ese momento. Esta segunda velocidad de amonización se lleva a cabo como en el Ejemplo 1 y va seguida de una tercera amonización, también como en el Ejemplo 1. Después de la tercera amonización, se añade muriato de potasa directamente a la reacción cuando el lote alcanza un pH de aproximadamente 6 o un total de entrada de amoniaco de aproximadamente un 90%. La amonización se detuvo en ese punto el tiempo suficiente para añadir el muriato de potasa. También es conveniente añadir cualquier cantidad de agua que se hubiera perdido hasta ese momento por la evaporación. Se guardan 4540 litros de agua para asegurar espacio para el aldrin que se añade después de haber terminado la amonización. Estas adiciones enfrían el lote lo suficiente para dejar que se termine la amonización a una velocidad de 13,6 kgs por minuto sin pérdida de amoniaco. Se recordará que la velocidad a la que el lote puede absorber amoniaco aumenta a medida que disminuye la temperatura.

Se continúa la amonización hasta un pH de 6,5 como en el Ejemplo 1 empleando un registrador automático del pH.

Los 4540 litros de agua se añaden en la última etapa del proceso de elaboración antes de sacar el lo

28 OCT

te del reactor. Se añade el aldrín al lote y se mezcla completamente con el mismo. El tiempo de elaboración de esta fórmula es de aproximadamente 105 minutos. Alternativamente el aldrin puede añadirse a la lechada en el vehículo aplicador antes de aplicar el producto en el campo dejándose un corto periodo para asegurar que el aldrín se haya mezclado totalmente con la lechada.

EJEMPLO 3

Lote de 13.600 kgs de 9-9-9.

Materia prima	kg.	Kg. N	TPA Kg.	K_2O
Acido nítrico	5.958	742		
Roca de fosfato	(4103)		1395	
Sal Na de ácido oléico sulfonado	(18)			
Peso en báscula de roca y sal de Na de ácido oléico sulfonado	3.980			
Agua	739			
Sulfato de potasa	408			204
Amoniaco	821	674		
Muriato de potasa	1.701			1021
Total	13.607	1416	1395	1225
Análisis de formulación		10.40	10.25	9.00
APA calculado			9.2	

La proporción de ingredientes fué por tanto aproximadamente HNO_3 49, P_2O_5 como roca de fosfato 21,

28 OCT. 19

H_2O añadida al principio 39, H_2O total 49, Sal de Na de ácido oléico sulfonado 0,07, $SO_4^=$ 3, K_2O como KCl 15, y K_2O como K_2SO_4 3.

Antes de nada se añadió todo el ácido nítrico al recipiente. Entonces se puso en marcha el agitador y se añadió la roca de fosfato a una velocidad sensiblemente uniforme en un periodo de unos 12 minutos. El despumador de sal Na de ácido oléico sulfonado se añadió simultáneamente cuando se añadió la roca de fosfato según fué necesario para controlar la formación de espuma. Después de haber añadido toda la roca de fosfato se dejó un periodo de acidulación de 10-12 minutos para asegurar una conversión sensiblemente completa de P_2O_5. Durante este periodo de acidulación se añadió toda el agua de la fórmula y el sulfato de potasa. Cuando el agua de la fórmula se añade antes de haber comenzado la amonización con esta formulación, se ha averiguado que el proceso de elaboración prosigue sin problemas de espesamiento.

En esta formulación particular se halló que una cantidad de K_2SO_4 equivalente a 1 1/3 unidades de K_2O contenía una cantidad suficiente de sulfato para evitar la reversión. La cantidad de K_2SO_4 usada era equivalente a 1 1/2 unidades de K_2O. Esto proporcionó un pequeño margen de seguridad.

La amonización comenzó a una velocidad de 3 kgs NH_3/min/ton del producto acabado. Se continuó con esta elevada celocidad hasta que el lote hubo alcanzado la temperatura de ebullición. No se empleó refrigeración adicional. Entonces se redujo la veloci

28 09

dad de amonización a 1,5 kgs NH_3/min/ton del producto hasta que se hubo añadido de un 60 a un 75% de las necesidades totales del lote, y se redujo después la velocidad a 1 kgs NH_3/min/ton del producto hasta haber añadido de un 85 a un 90% de la cantidad total necesaria para el lote. En ese momento se detuvo la amonización y se añadió el muriato de potasa y el agua necesaria para reponer el agua evaporada. Estas adiciones enfriarán el lote lo suficiente para permitir la terminación de la amonización a una velocidad de 1 kg NH_3/min/ton del producto sin pérdida de amoniaco a un pH final de 7 o algo superior. No se pueden esperar etapas de espesamiento en la amonización de este Ejemplo si se deja subir la temperatura normalmente sin refrigeración. Por consiguiente, la velocidad de adición de amoniaco se halla limitada solamente por la velocidad a la que se puede absorber el amoniaco en el lote a las temperaturas más elevadas y por la posibilidad del paso de gases debida a la turbulencia de la ebullición. El paso de amoniaco sin absorber por el lote se suele detectar fácilmente y se pueden hacer en consecuencia los ajustes necesarios en la velocidad de adición. La terminación de la amonización se basa en las lecturas del pH tomadas en el lote.

Durante la amonización final del lote, se pueden obtener lecturas de pH menos permanentes que las normales en reposo. Esta tendencia aumenta al amonizar una alta velocidad y elevada temperatura a un elevado pH. A pesar de que el procedimiento de este ejem

28 OCT 1948

plo dará normalmente una lectura de pH de estabilidad razonable, se ha averiguado que es preferible esperar 5 minutos después de la amonización a un pH de 7 y después volver a comprobar el pH. Si el pH cae por debajo de 6,5, se deberá añadir más amoniaco para elevar el pH de nuevo a 7. Se ha observado que durante el almacenamiento el pH cae a menudo a 3 o 5. Después de terminar el proceso de elaboración se saca el lote del reactor para llevarlo a su lugar de almacenamiento o distribución.

El tiempo total de elaboración de esta fórmula fué de aproximadamente 100 minutos.

A pesar de que el procedimiento y formulación anteriores se idearon para uso industrial, la formulación y procedimiento siguientes se desarrollaron en el laboratorio y por las investigaciones del laboratorio se cree que resultan óptimos.

9-9-9

Lote de 4000 gramos

Materias primas	Gramos	Gramos N	Gramos TPA	Gramos K_2O
Agua	142			
Acido nítrico	1850	230.0		
Roca de fosfato	1176		400.0	
Acido oléico sulfonado	5			
Sulfato de potasa	160			80.0
Muriato de potasa	46.7			280.0
Amoniaco	200	164.0		
Total	4000	394.0	400.0	360.0
Análisis de la formulación		9.85	10.0	9.0
APA Calculado			9.2	

La proporción de ingredientes fué por tanto aproximadamente: HNO_3 52, P_2O_5 como roca de fosfato 20, NH_3 10, H_2O añadido al principio 41, H_2O total 48, ácido oléico sulfonado, sal Na 0,06, $SO_4^{=}$ 4, K_2O como KCl 14, y K_2O como K_2SO_4 4.

El aparato usado en el laboratorio incluía un recipiente de resina de 4 litros equipado con un agitador de paleta de turbina de 76 mm, un dispositivo automático distribuidor de amoniaco anhidro descargando debajo de la paleta del agitador y una boca de admisión para sólidos y ácidos en la parte superior del recipiente.

El procedimiento usado en el laboratorio para preparar 9-9-9 fué el siguiente: Primero se añadieron 1850 gramos de ácido nítrico al recipiente de resina y se puso en marcha el agitador. Entonces se añadieron los 1176 gramos de roca al recipiente a una velocidad sensiblemente uniforme en un periodo de unos 5 minutos y, simultáneamente se añadió según fué necesaria la sal de Na de ácido oléico sulfonado. Entonces se dejó continuar la acidulación durante 10 minutos después de lo cual se añadieron en el reactor 300 grs de agua. Esta fué más agua que la requerida por la fórmula pero el exceso se evaporó por ebullición.

Después se añadieron 160 gms de sulfato potásico al lote y se comenzó la amonización a razón de 5,0 gms de amoniaco/minuto/2000 gms de producto acabado. Cuando se hubo añadido aproximadamente el 25% del amoniaco al lote se redujo la velocidad de adición del amoniaco a unos 3,0 gms de amoniaco/minuto/2000 gms

28 OC

de producto acabado hasta que se hubo añadido un total del 70 al 75% del amoniaco total. Entonces se redujo la velocidad de amonización a 1,5-2,0 gramos de amoniaco por minuto por cada 2000 gramos de producto acabado hasta que se alcanzó un pH de 6,0. Después se añadió más agua para poner el lote en un peso total de 3530 gramos y entonces se añadieron 467 gramos de muriato de potasa. Se continuó agitando durante 10 minutos después de haber añadido el muriato de potasa y después se añadió mas amoniaco a una velocidad de unos 3,0 gms/amoniaco/minuto/200 gms de producto acabado hasta alcanzar un pH de 6,5. El tiempo de elaboración fué de 80 minutos.

EJEMPLO 4

Lote de 13.600 kgs de 14-7-7

Materia prima	Kg.	Kg.N	TPA Kg.	K_2O
Acido nítrico	8,482	1,052		
Roca de fosfato	(3,003)		1,021	
Sal Na de ácido oléico sulfonado	(18)			
Peso en báscula de roca y sal de Na de Acido oléico sulfonado	2,093			
Sulfato de potasa	272			136
Amoniaco	1,116	916		
Muriato de potasa	1,361			816
Total	14,134	1968	1021	952
Análisis de la formulación (basado en 13.600 kgs)		14.46	7.50	7.0
APA calculado			7.2	

Nota: Se añade sal de Na de ácido oléico sulfonado adicional durante parte del periodo de amonización según se necesite para suprimir la espuma. Esto necesita aproximadamente 18 kgs adicionales del despumante.

La proporción de ingredientes fué por consiguiente, aproximadamente: HNO_3 70, P_2O_5 como roca de fosfato 15, NH_3 16, H_2O al principio 55, H_2O total 47, ácido oléico sulfonado, Na sal 0,14, $SO_4^=$ 2, K_2O como K_2SO_4 2, y K_2O como KCl 12.

La consecución con éxito de esta formulación depende de la pérdida de 526 kgs de agua por ebullición. Se ha averiguado que la operación normal sin refrigeración suplementaria produce una evaporación por ebullición en exceso a la necesaria.

Al principio del proceso de elaboración del Ejemplo 4 se puso en el reactor todo el ácido nítrico. Después se añadió la roca de fosfato a una velocidad sensiblemente uniforme en un espacio de unos 12 minutos. Se añadió sal de Na de ácido oléico sulfonado simultáneamente con la adición de la roca de fosfato según fué necesario para controlar la espuma. Entonces se mantuvo el lote por espacio de 10-12 minutos para asegurar la conversión sensiblemente completa de los fosfatos. Después del periodo de retención para la acidulación se añadió el sulfato de potasa para evitar la reversión de P_2O_5 a una forma insoluble en citrato durante la amonización. En esta formulación particular se halló que una cantidad de sulfato contenida en K_2SO_4 equivalente a 0,9 unidades de K_2O era suficiente

para evitar la reversión y se usó una cantidad de K_2SO_4 equivalente a 1,0 unidad de K_2O para proporcionar un pequeño márgen de seguridad.

Después de haber añadido el sulfato de potasa se comenzó la amonización a razón de 1,5 kgs de NH_3/min/ton de producto. Se habrá de notar que la velocidad de amonización al principio era inferior a los 3 kgs de velocidad inicial de los Ejemplos 1, 2 y 3. Al establecer la velocidad de amonización de este ejemplo no se ven implicados problemas algunos de etapa de espesamiento. La velocidad de amonización está limitada por la violencia de la ebullición y formación de espuma resultante. Justo antes de alcanzar la temperatura de ebullición cuando aproximadamente un 25% del amoniaco total se ha añadido, comienza la formación de espuma y continúa hasta que se aclara el color del lote. Cuando comienza a formarse la espuma, se reduce la velocidad de amonización a 1 kgs de NH_3/min/ton de producto acabado.

La sal de Na de ácido oléico sulfonado se añade durante el periodo de formación de espuma a una velocidad de 950 ml/min para suprimir la espuma. El uso de agua refrigerante durante este periodo de la operación para eliminar parte del exceso de calor de la reacción permite el uso de una velocidad de adición de amoniaco más elevada. La cantidad y temperatura del agua refrigerante disponible regirán la velocidad máxima de adición de amoniaco compatible con la operación despumante.

Si se puede mantener la temperatura del lote por

debajo de la ebullición el problema de formación de espuma queda prácticamente eliminado. No obstante se ha hallado un pequeño problema con la espuma a un pH de 6,5-7 cuando se ha mantenido el lote por debajo de su temperatura de ebullición.

Cuando el color del lote se aclara visiblemente, se deja de añadir ácido oléico sulfonado, sal de Na, y se aumenta la velocidad de adición de amoniaco a 1,5 kgs de NH_3/min/ton de producto acabado hasta haber añadido de un 80 a un 85% del amoniaco total. En este punto el pH del baño deberá ser de 5,5-6,0 y se detendrá la amonización. Se deberá añadir al lote el muriato de potasa y cualquier agua perdida por evaporación en exceso de la necesaria 526 kgs. Estas adiciones deberán enfriar el lote lo suficiente para permitir que se complete la amonización a un pH de 7 a la velocidad de 1 kg de NH_3/min/ton de producto acabado sin pérdida de amoniaco. Se continúa la amonización a un pH de 7,0 o ligeramente superior con el fin de asegurar el que se consiga el nivel de nitrógeno especificado para el análisis del fertilizante. En la práctica, la amonización habrá terminado cuando el pH del lote acabe de sobrepasar un valor de 7,0. Se ha averiguado que es normal una regresión del pH de la lechada producida por este ejemplo de 4,4 a 4,6 después de un corto periodo de almacenamiento. El problema de reversión es particularmente grave con esta formulación cuando la temperatura excede del punto de ebullición. Se añade sulfato de potasa en esta formulación tanto si se usa como si nó refrigeración suple

28 OCT. 1

mentaria para evitar la ebullición. No obstante, es particularmente importante añadir suficiente sulfato para evitar la reversión cuando el procedimiento se lleva a cabo en condiciones de ebullición. También se ha observado que cuando se lleva a cabo la amonización mientras el lote está hirviendo, en esta formulación, los vapores resultan particularmente acres.

Puesto que en este procedimiento la formación de espuma ocurre hasta que el pH alcanza un valor de 6,5 o superior, frecuentemente queda en el reactor una apreciable cantidad de espuma y material después de vaciarlo con bomba. Se han empleado dos métodos de limpiar el reactor de espuma. Un método empleado ha sido el de añadir 23 kgs de ácido nítrico a la espuma residual y agitar el ácido y la espuma para ponerlos en contacto y después sacar el residuo con bomba para su almacenamiento. El otro método es agitar el lote de elaboración cuando solo quedan 4.540 kgs de los 13.600 kgs en el reactor mientras se continúa extrayendo con bomba el lote del reactor hasta que queden en el mismo 2270 kgs, deteniendo la agitación y continuando el bombeo del reactor. La lechada resultante de la agitación es espumosa pero se puede extraer con bomba.

El tiempo de elaboración de esta fórmula fué de aproximadamente 150 minutos.

N O T A

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones ante

riormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una Solicitud de Patente presentada en Norteamérica, con fecha 28 de octubre de 1965, No. 505.447, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento, y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UN FERTILIZANTE"; caracterizándose por lo siguiente:

1ª.- "Procedimiento para la preparación de un fertilizante", en lechada, caracterizado porque comprende en primer lugar la acidulación de una roca de fosfato para convertir por lo menos un 85% del fósforo contenido en dicha roca de fosfato en una forma disponible para la planta y en segundo lugar la amonización de la roca acidulada, bloqueándose la reversión de dicho fósforo a un nivel por debajo del 85% de fósforo disponible para la planta, incluyendo en dicho acidulado un reactivo capaz de reaccionar con iones de calcio, incluyéndose en dicho acidulado el citado reactivo de Ca en una cantidad menor que la teóricamente necesaria para reaccionar con suficiente calcio de modo que se mantenga el nivel del fósforo disponible en un 85% por lo menos.

2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se añade como reactivo de Ca un sulfato o ácido fosfórico.

3ª.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque el reactivo de calcio es sulfato de potasio.

4ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 2 ó 3, caracterizado porque se incluye en el acidulado una cantidad de sulfato suficiente para proporcionar no más del 4% en peso de iones de sulfato en la lechada final.

5ª.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque se añade un mínimo de sulfato de potasio y un contenido en potasa tal como cloruro de potasio.

6ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se añaden otros materiales beneficiosos para la agricultura tales como herbicidas o insecticidas, en muy pequeña cantidad.

7ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se añaden suficientes agentes dispersantes para hacer la lechada final sensiblemente no tixotrópica.

8ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la roca de fosfato se acidula con un ácido que es parcialmente ácido nítrico, se incluye suficiente reactivo de Ca en el acidulado para evitar prácticamente la formación de compuestos de calcio-fósforo insolubles en citrato y que la amonización se efectúa añadiendo amoniaco a la roca acidulada.

9ª.- Procedimiento según la reivindicación 8,

28 OC

caracterizado porque se añade suficiente amoniaco para poner la mezcla de la reacción en un pH de 4 por lo menos; y porque en la relación entre la concentración, la velocidad de amonización, la temperatura y el pH de la mezcla de la reacción durante la amonización se mantiene a un nivel que mantenga la lechada en un estado fluido contínuamente.

10ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la roca de fosfato se acidula en presencia de un agente desespumante que actúa también como agente dispersante en el producto de la lechada acabado, hallándose presente dicho agente en cantidad suficiente para hacer que la lechada se pueda bombear fácilmente y no sea tixotrópica.

11ª.- Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado porque se añade como agente dispersante y desespumante la sal sódica de ácido oleico sulfonado.

12ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la acidulación se efectúa añadiendo la roca de fosfato a una mezcla de ácido que contiene ácido sulfúrico siendo este el que proporciona los reactivos cálcicos.

13ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se añade una mezcla de ácido que contiene ácido sulfúrico en una cantidad suficiente para proporcionar de un 0,5 a un 4% de iones de sulfato en el fertilizante final en lechada.

14ª.- Procedimiento para preparar un fertili-

28

zante en lechada que comprende el tratamiento de roca de fosfato con un ácido para formar un acidulado y después la neutralización del acidulado, caracterizado porque se añade como ácido una mezcla ácida que contiene ácido sulfúrico en una cantidad suficiente para proporcionar de un 0,5 a un 4% en peso de iones de sulfato en la lechada final.

15ª.- Procedimiento según la reivindicación 13, caracterizado porque la roca se añade a la mezcla ácida.

16ª.- Procedimiento según la reivindicación 14, caracterizado porque la roca se añade a un ácido y porque el ácido sulfúrico se añade a la roca acidulada después que ésta ha sido parcialmente neutralizada.

17ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 14-16, caracterizado porque la neutralización se efectúa añadiendo amoniaco a la roca acidulada.

18ª.- Procedimiento para preparar un fertilizante en lechada mediante la acidulación de roca de fosfato seguido de la amonización del acidulado, caracterizado porque se incorpora un insecticida o un herbicida en la lechada.

19ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se carga en una zona de reacción un ácido y roca de fosfato en una mezcla para reacción que es suficientemente ácida para hacer al fosfato de la roca al menos de un 85% a un 95% soluble en citrato y porque tiene las

28 OCT.

características de perder fluidez a medida que se añ
de agua, incluyendo suficiente agua en la zona de la
reacción para permitir que la mezcla de la reacción
absorba suficiente amoniaco para neutralizarse a un
pH de 6,0-6,5 sin sobresaturarse de amoniaco y mante-
niendo el contenido de agua de la mezcla de la reac-
ción a un nivel en el que la mezcla de la reacción
sea suficientemente fluida para agitarse fácilmente.

20ª.- Procedimiento para preparar un fertili-
zante en lechada acidulando roca de fosfato para con-
vertir al menos un 95% de los fosfatos en una forma
soluble en citrato y amonizando entonces el acidula-
do, caracterozado porque el acidulado se amoniza par-
tiendo de un pH de menos de 1 a un pH de 4,0 a 8,0,
el contenido de fosfato soluble en citrato se mantie-
ne a un 85% por lo menos de los fosfatos totales y la
mezcla de la reacción se calienta añadiendo amoniaco
a una temperatura de 92°C por lo menos.

21ª.- Procedimiento según la reivindicación
20, caracterizado porque la lechada se deja hervir
en el transcurso de la amonización.

22ª.- "Procedimiento para la preparación de
un fertilizante", tal y como queda sustancialmente
descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 46 hojas escritas a má
quina por una sola cara.

28 OCT 1968

Madrid

W.R. GRACE & CO.

J. GOMEZ DE PO Y MODET

p.p. Fernando Fernandez Ruiz