

AL 510.25
Dossier 135
EX-F



15 ABR 1967

339849

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

por VEINTE años

cuyo privilegio se solicita para España,
sus territorios y plazas de soberanía,
a favor de:

OFFICE NATIONAL INDUSTRIEL DE L'AZOTE

entidad francesa, domiciliada en Toulouse,
Haute-Garonne, Francia, relativa a:

"PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE ABONOS
COMPLEJOS NO HIGROSCOPICOS"

=====

Inventores: Jean Cluzel y René Giraud

Prioridad: Solicitud de patente en Francia
nº P.V. 59.002 de fecha 26 abril
1966.

339849



15 ABR.

MEMORIA DESCRIPTIVA

Se sabe que la economía de los procedimientos de fabricación de abonos complejos a base de fosfatos bicálcico, mono y biamónico, por ataque nítrico de los fosfatos naturales, separación de los cristales de nitrato de calcio formados y neutralización de la solución resultante con amoníaco, está directamente ligada a los problemas de valorización del subproducto sólido. -

El nitrato de calcio separado que se presenta en forma tetrahidratada, impregnada de aguas madres ácidas, no es directamente utilizable en agricultura y han sido elaborados numerosos procedimientos para su transformación en abonos. - - - - -

Según la patente francesa 1.107.730, se ha propuesto tratar este subproducto con urea de manera que se obtenga una mezcla estable y no higroscópica de nitrato de calcio tetraauréico, formado por sustitución por urea del agua de cristalización del nitrato de calcio, de fosfato y de nitrato de urea. - - - - -

La presente invención permite una realización particularmente ventajosa de este procedimiento gracias a la utilización de soluciones brutas de urea que contienen pequeñas cantidades de amoníaco que es prácticamente imposible recuperar de manera económica. En efecto, las soluciones brutas de síntesis que contienen 75-80% de urea, obtenidas a partir de la expansión y descomposición del carbamato de amonio no transformado por calentamiento por vapor a 110-120°C, que presentan un contenido supe-

339849

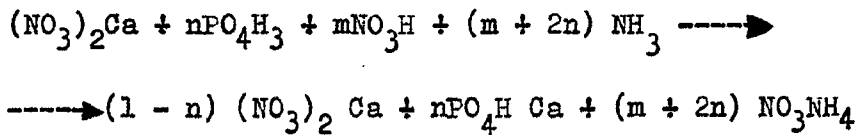


rior a 0,5% de amoníaco. Después de concentración final de estas soluciones hasta 99,5% de urea, este amoníaco vuelve a encontrarse en la proporción de 20 a 30 g/l. en los condensados de las lejías extraídas, que se expulsan generalmente a

- 5. la alcantarilla después de neutralización para satisfacer los reglamentos públicos. - - - - -

La adición de tales soluciones brutas de síntesis al nitrato de calcio, fundido a 41°C en su agua de cristalización, permite valorizar el amoníaco residual, conduciendo a la formación de nitrato de amonio, de fosfato bicálcico soluble en citrato de amonio y del compuesto de adición tetraauréico del nitrato de calcio, según:

- 10.



- 15. $(\text{NO}_3)_2\text{Ca}, 4 \text{H}_2\text{O} + 4 \text{CO} (\text{NH}_2)_2 \longrightarrow (\text{NO}_3)_2\text{Ca},$
 $4 \text{CO} (\text{NH}_2)_2 + 4 \text{H}_2\text{O}$

Se ha hallado además que, para asegurar la presencia en la solución de urea bruta de síntesis de la cantidad exacta de amoníaco, necesaria para la neutralización de los ácidos presentes en las aguas madres, es suficiente fijar la temperatura de tratamiento de las soluciones expansionadas en un valor conveniente, escogido entre 95 y 120°C, pudiendo alcanzar así la concentración de amoníaco residual el 2% aproximadamente a las temperaturas inferiores del intervalo. Un tal contenido en amoníaco de las soluciones de urea antes de la

- 20.
- 25.

339849



concentración no es en modo alguno prohibitivo si se considera la economía que permite realizar esta particularidad de la invención particularmente por la sustitución de calorías degradadas, disponibles en todo el proceso de fabricación de urea, del vapor vivo generalmente utilizado para el calentamiento. - - - - -

5.

De una manera general las soluciones que resultan de la neutralización de las aguas madres y de la sustitución por urea del agua de cristalización del nitrato de calcio que contiene de 25 a 27% de agua aproximadamente; concentradas a temperaturas del orden de 120 a 125°C para evitar la descomposición de la urea, se someten a granulación y conducen a la formación de un abono muy poco higroscópico que contiene aproximadamente 33 a 35% de nitrógeno y 0,5% de anhídrido fosfórico asimilable. - - - - -

10.

15.

Según otra modalidad de la invención, es posible obtener por este procedimiento abonos que presentan un contenido más elevado de P_2O_5 , comprendido por ejemplo entre 0,5 y 5%, a condición de adicionar al nitrato de calcio de partida las cantidades correspondientes de ácido fosfórico o de un fosfato soluble en agua o citrato de amonio. - - - - -

20.

El ejemplo siguiente, igual que el plano esquemático de la figura única aportada a título de ejemplo de modo de realización al cual se refiere, se dan para una mejor comprensión de las características esenciales de la invención, los resultados que permite obtener y la manera de la cual el procedimiento del que es objeto puede ser realizado, estando bien entendido

25.

339849



que en los elementos que los constituyen presentan un carácter exclusivamente ilustrativo y en modo alguno limitativo. - - - -

EJEMPLO I

5. Se somete al ataque nítrico un mineral fosfatado natural procedente de Marruecos, previamente triturado. Después de refrigeración y escurrido, se obtiene por una parte una solución de ácidos fosfórico y nítrico que se somete a un tratamiento amoniacal para la fabricación de un abono nitrofosfórico o a extracción por disolventes para la producción de ácido fosfórico y, por otra parte, una masa de cristales de nitrato de calcio tetrahidratado que contiene aproximadamente 3% de aguas madres ácidas y que presentan la composición siguiente:

	$(NO_3)_2Ca, 4H_2O$	97%
	NO_3H libre	0,9%
15.	PO_4H_3 libre	1,1%
	Impurezas + agua	1,0%

Se alimenta en continuo una cuba de alimentación 1 de nivel constante con 243 Kg/h de este producto, fundido a 412C, y 304 Kg/h de una solución de urea bruta de síntesis que contiene

20.	Urea	79%
	NH_3	0,5%

La solución resultante es tomada por la bomba 2 y enviada a la parte superior de una torre vertical 3 recorrida de abajo hacia arriba por gases calientes de combustión que contienen aire en exceso, producidos por el quemador 4, y cuya temperatura

25.



339849

15

es del orden de 120 a 125°C. - - - - -

Los gases calientes cargados de vapor dejan la torre 3 por su parte superior y son rechazados a la atmósfera después de haber atravesado el separador 6, mientras que las vesículas líquidas arrastradas son devueltas a la cuba 1 por medio de la tubería 7. - - - - -

La sal fundida recogida en la parte baja de la torre 3 y que contiene aproximadamente 0,5% de humedad, tomada por una bomba de circulación 8, es enviada a una torre de granulación 9 recorrida por una corriente ascendente de aire fresco lanzado por un ventilador 10. - - - - -

En estas condiciones, se recogen sobre la banda transportadora 11, 415 Kg/h de un producto granulado, que responde al análisis siguiente:

15.	N ₂ total	34,1%
	N ₂ uréico	27,0%
	N ₂ nítrico	6,8%
	N ₂ amoniacal	0,3%
	P ₂ O ₅ soluble en citrato de amonio	0,46%
20.	H ₂ O	0,5%

Un producto de este tipo no empieza a absorber la humedad atmosférica más que a partir de 60% del estado higrométrico a 30°C. Puede, pues, ser almacenado y manipulado sin precauciones especiales. - - - - -



339849

EJEMPLO II

Se opera de manera idéntica a la que se ha descrito en el ejemplo I a partir de 243 Kg/h de cristales de nitrato de calcio bruto que contiene:

5.	$(NO_3)_2Ca, 4H_2O$	97%
	NO_3H libre	0,9%
	PO_4H_3 libre	1,1%
	Impurezas + agua	1,0%

a los cuales se adicionan 307 Kg/h de una solución de urea bruta de síntesis que contiene:

10.	Urea	78,2%
	NH_3	1,5%

y 13 Kg/h de ácido fosfórico que contiene 51% de P_2O_5 . - - -

En estas condiciones se recogen sobre la banda transportadora 11, 425 Kg/h de un producto granulado que contiene:

15.	N_2 total	33,7%
	N_2 uréico	26,2%
	N_2 nítrico	6,7%
	N_2 amoniacal	0,8%
20.	P_2O_5 soluble en citrato de amonio	2,0%
	H_2O	0,5%

N O T A

Se declaran de novedad y propiedad para España, sus

339849



territorios y plazas de soberanía, las siguientes: - - - - -

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento de fabricación de abonos complejos no higroscópicos, a partir de nitrato de calcio tetrahidratado

5. impregnado de aguas madres, separado por refrigeración y escurrido del medio de ataque nítrico de los fosfatos naturales, caracterizado porque al nitrato de calcio tetrahidratado impregnado de aguas madres se adiciona una solución de urea amoniacal; siendo concentrado y después acondicionado en forma

10. de gránulos el producto obtenido, que contiene nitrato de amonio, fosfato bicálcico soluble en citrato de amonio y el compuesto de adición del nitrato de calcio y urea. - - - - -

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la solución de urea amoniacal tomada en uno de los

15. estados intermedios de la síntesis de la urea, contiene de 70 a 82% de urea y de 0,5 a 2% de amoníaco libre o combinado en forma de carbamato de amonio. - - - - -

3.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la temperatura de descomposición del carbamato de amonio presente en las soluciones de urea amoniacal

20. expansionadas durante la síntesis, se fija a un valor elegido entre 95 y 120°C. - - - - -

4.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el contenido de anhídrido fosfórico

25. asimilable del producto final obtenido es llevado al valor

339849



deseado por adición, al nitrato de calcio tetrahidratado impregnado de aguas madres y que sirve de producto de partida, de las cantidades correspondientes de ácido fosfórico o de fosfatos solubles en agua y en citrato amónico. - - - -


5. 5.- "PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE ABONOS COMPLEJOS NO HIGROSCOPICOS". - - - - -

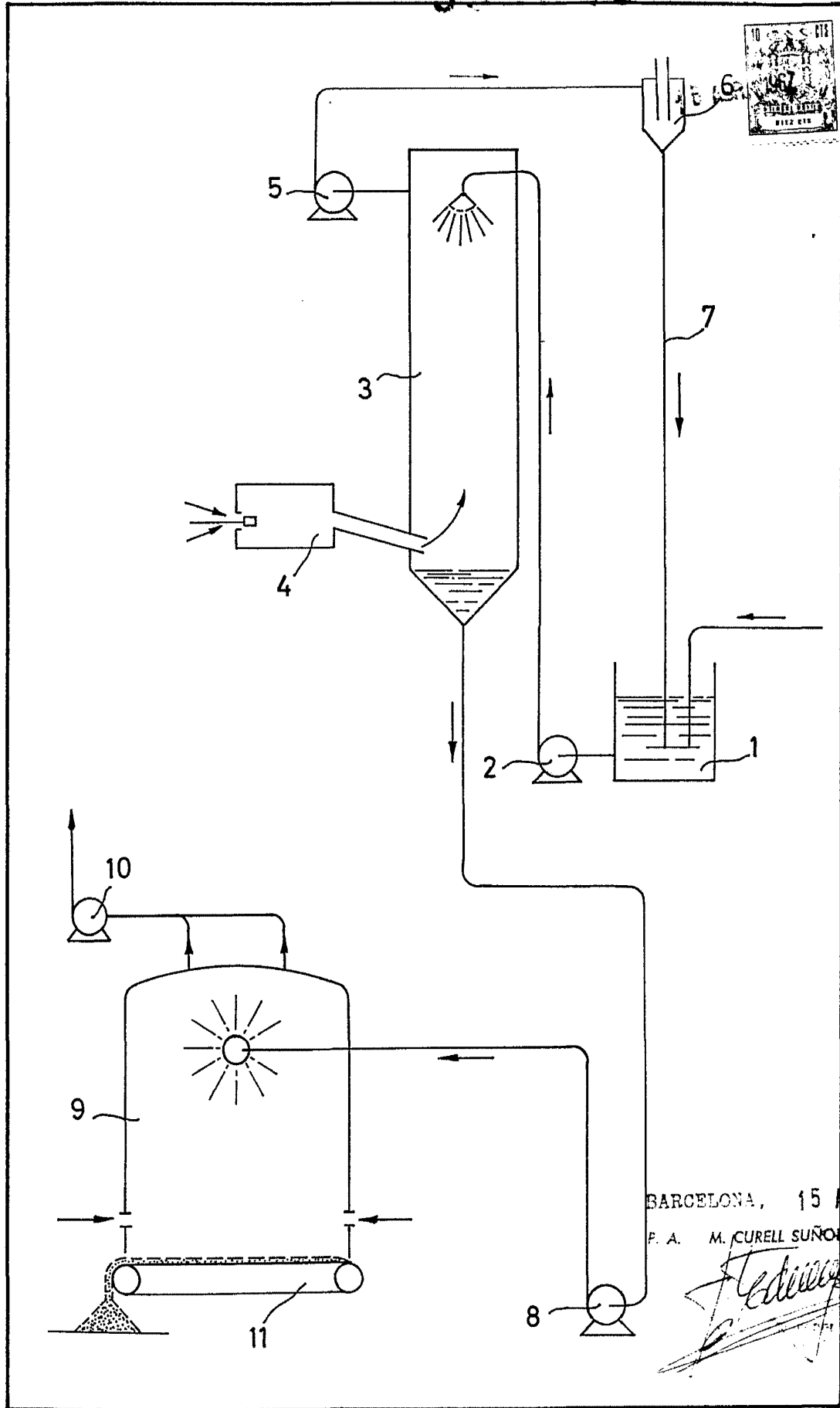
Todo ello tal como se describe y reivindica en la presente memoria que consta de nueve hojas foliadas y mecanografiadas por una sola de sus caras y de una lámina de dibujos que la ilustra.

10.

BARCELONA, 15 ABR. 1967

P. A. M. CURELL SUÑOL


Por Poder
Firmado: F. Cortijos



BARCELONA, 15 ABR. 1967

F. A. M. CURELL SUÑO

[Handwritten signature]

Partijis