

P. 36.194

U.S. 578.212

Case S-219

344857

344857

Memoria descriptiva



para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de GULF RESEARCH & DEVELOPMENT COMPANY

entidad / ~~de nacionalidad~~ norteamericana

con domicilio en Gulf Building 7th Avenue and Grant Street,
Pittsburgh, Pensilvania, Estados Unidos de América.

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA FABRICAR COMPOSICIONES FERTI-
LIZANTES" (Clase Internacional C05b)



Este invento se refiere a la fabricación de composiciones fertilizantes concentradas. Más particularmente, este invento se dirige al método de fabricar fertilizantes de fosfato de potasio con alto contenido de potasio y fósforo disponible, que está sustancialmente exento de sales de cloruro.

Los fertilizantes químicos fueron fabricados originalmente como sustitutivos del estiércol. La naturaleza de los productos fertilizantes y los métodos de fabricar estos productos, sin embargo, han cambiado drásticamente con el desarrollo de las prácticas agrícolas modernas. En la producción de productos de plantas, la presente tendencia se dirige a obtener máximos rendimientos por unidad de área o superficie de tierra. Implicados en la tendencia hacia los máximos rendimientos se encuentran la plantación de las mismas cosechas año tras año sobre la misma tierra, el hecho de hacer crecer un mayor número de plantas individuales por unidad de área, la utilización de nuevas variedades de plantas cultivadas específicamente para una plantación apiñada con máximos rendimientos y muy altas dosis de aplicación de fertilizantes químicos. Para el éxito de este tipo intensivo de agricultura, es esencial que los fertilizantes químicos empleados en dicho esquema consistan en nutrientes para plantas en una forma que se encuentre fácilmente disponible para las plantas. Además, es necesario suministrar a las plantas una combinación de todos los nutrientes necesarios para las plantas, de forma que se obtenga, a todos los respectos, el efecto de alta fertilidad. El suministro excesivo de unos pocos de los nutrientes necesi



rios no dará resultados completamente satisfactorios. En este tipo de máximo rendimiento del cultivo de plantas, los fertilizantes que no son más que sustituyentes del estiércol no pueden ser tolerados. El contenido de nutrientes para las plantas en productos aceptables fertilizantes debe ser un porcentaje en peso mucho mayor que el que ha existido en el pasado en los productos fertilizantes. Se ha estimado que la agricultura de los Estados Unidos trabaja ahora con una pérdida neta de fertilidad, utilizando y perdiendo una cantidad de minerales importantes de la tierra varias veces mayor que la que reemplaza con el fertilizante. (Pérdida neta de 2,25 veces para el fosfato, 7,5 veces para el potasio, 4 veces para el calcio, 3,5 veces para el magnesio). No se pueden mantener rendimientos máximos de las cosechas de plantas -- trabajando con una pérdida neta de fertilidad. Así, es una absoluta necesidad una alta dosis de aplicación de fertilizantes. Cuando se aplica un fertilizante químico en las altas dosis necesarias para mantener la fertilidad y los máximos rendimientos, es importante que sean eliminadas del fertilizante sustancias indeseables tales como el ión cloruro para evitar la acumulación en la tierra -- hasta una concentración indeseablemente alta. El tipo de producto fertilizante químico que es apropiado para los métodos modernos agrícolas es por lo tanto una composición que está tanto concentrada en lo que respecta a los nutrientes importantes de las plantas como relativamente libre de sustancias tales como iones cloruro.

El invento se dirige a la fabricación de composiciones fertilizantes que tienen alto contenido de

9.11.67

344857



fósforo y potasio pero bajo contenido de cloruros. El método es uno en el que el cloruro de potasio es hecho reaccionar con ácido fosfórico con eliminación de cloruro en forma de ácido clorhídrico. La reacción fundamental es directa pero la realización de la reacción en un procedimiento industrial presenta difíciles problemas. La industria de los fertilizantes ha estudiado durante muchos años el problema de una eliminación económica de cloruros desde el cloruro de potasio, y de esta manera el desarrollo de un procedimiento práctico para la producción de un material muy concentrado esencialmente libre de cloruros, para ser utilizado en fertilizantes. Se han propuesto numerosos métodos para la preparación de diversos fosfatos de potasio por reacción de cloruro de potasio y ácido fosfórico, pero ninguno ha producido un procedimiento comercialmente atractivo.

Hay numerosas dificultades implicadas en la conversión de la reacción de cloruro de potasio con ácido fosfórico en un procedimiento práctico para la preparación de fertilizantes y precursores para fertilizantes. El procedimiento deberá ser mantenido por debajo de 200°C por tres razones. Primera, las impurezas normalmente asociadas con el ácido fosfórico de calidad para fertilizantes, el denominado ácido fosfórico de procedimiento húmedo, particularmente hierro y magnesio, reaccionan con el componente de fósforo del sistema por encima de aproximadamente 200°C para formar materiales complejos que se encuentran indisponibles para su utilización por las plantas. Segundo, cuanto mayor es la temperatura mayor es el grado de corrosión del equipo metálico. A tem-

344857



16

peraturas próximas o por encima de 200°C, el costo de -
los materiales de construcción apropiados aumenta en una
extensión tal que el procedimiento no se puede realizar
de manera rentable. Tercero, el tipo de ácidos normalmen
5 te utilizados para los fertilizantes, el denominado áci-
do fosfórico de procedimiento húmedo, contiene material
orgánico a menos que haya sido tratado especialmente con
un costo adicional. Si la temperatura del procedimiento
es mantenida por debajo de aproximadamente 200°C bajo -
10 las condiciones de este invento, el ácido clorhídrico -
que se desprende del procedimiento, y que puede ser ven-
dido como subproducto valioso, es de buena calidad. Por
debajo de aproximadamente 150°C, el ácido clorhídrico es
casi incoloro. Por encima de aproximadamente 200°C, el ma
15 terial orgánico asociado con el ácido fosfórico se libe-
ra o desprende, contaminando al ácido clorhídrico y pro-
duciendo un color ambar oscuro.

Cualquier procedimiento práctico deberá -
ser suficientemente flexible para permitir la prepara--
20 ción de una amplia variedad de composiciones fertilizan-
tes. Es particularmente deseable producir fertilizantes
de bajo contenido de cloruro que tengan una proporción
en peso de P_2O_5 a K_2O de 3 o inferior. Proporciones de
2:1 e incluso de 1:1 constituyen grandes tonelajes de los
25 denominados fertilizantes mixtos vendidos en este país.
Aunque cualquier reducción del contenido de cloruros de
los fertilizantes confiere algún beneficio, para ser uni-
versalmente aceptado como un fertilizante de bajo conte-
nido de cloruro, el fertilizante acabado deberá contener
30 2% o menos de cloruro, según se requiera para ciertas co

9.11.67

-5-

344857

186



sechas. Para dicha condición, el contenido de cloruro -
del producto de la reacción de cloruro de potasio y áci-
do fosfórico deberá ser de aproximadamente 3% o menos.

Un cierto número de autores han descrito
5 métodos específicos para la eliminación de cloruro desde
cloruro de potasio por reacción con ácido fosfórico. Ross
y otros, patente USA 1.456.831 del 29 de mayo de 1923, -
enseña la reacción de cloruro de potasio con ácido fos-
fórico a temperaturas de 250°C y superiores, y describe
10 la utilización de aire para aumentar la velocidad de des-
prendimiento de HCl. Askenasy y otros, Z. Anorg u. Allgem.
Chem. 139, 305-28 (1930) describen la utilización de va-
por de agua en lugar de aire para aumentar la velocidad
de reacción del cloruro de potasio con ácido fosfórico
15 e indican que a temperaturas próximas a 150°C, es neces-
ario un tiempo de reacción de 4 horas para preparar un pro-
ducto que ha reaccionado en menos de 85% (4% de cloruro)
cuando se utiliza una proporción en moles de 1,75 a 1 de
P₂O₅ a K₂O. Incluso a 200°C, se requiere un tiempo de re-
20 acción de 3 horas para obtener un producto que contiene
4% de cloruro.

Britzke y otros, J. Chem. Ind. (moscu), 7,
4-11 (1930) describen experimentos similares a los de As-
kenasy y otros, así como la utilización de presión redu-
25 cida para acelerar la reacción de cloruro de potasio con
ácido fosfórico. También se menciona la utilización de -
presión reducida por parte de Kaselitz, patente USA -
1.805.873, 19 de Mayo de 1931. Kaselitz produce la sal
doble KH₂PO₄.H₃PO₄ haciendo reaccionar ácido fosfórico y
30 cloruro de potasio con una solución acuosa que contiene

344857



aproximadamente 34% de ácido fosfórico, 31% de fosfato monopotásico y 35% de agua. Es necesario entonces retirar la sal doble de la suspensión y convertirla en fosfato monopotásico tratándola con una solución saturada con ortofosfato potásico. El líquido obtenido de esta separación puede ser utilizado entonces como material de partida en una nueva operación.

Recientemente, Provoost, Patente francesa 1.395.837, 8 de Marzo de 1965, ha descrito la preparación de un fertilizante específico que tiene una proporción en peso de P_2O_5 a K_2O de 1:1, por adición de 1 mol de ácido sulfúrico por cada dos moles del ácido fosfórico que se utiliza en la reacción. Provoost también describe la utilización de aire para aumentar la velocidad de reacción. Aparentemente, es crítica la composición del ácido fosfórico de procedimiento húmedo empleado por Provoost (o algún otro factor no descrito), que los resultados son difíciles de reproducir.

En publicaciones anteriores se ha descrito, particularmente por Britzke y otros, que los efectos de la presión reducida y del vapor de agua o aire sobre la reacción de cloruro de potasio con ácido fosfórico son equivalentes, y su efecto es el de aumentar la velocidad de reacción. Se ha mostrado ahora, y se describe aquí, que la utilización de estos dos factores conjuntamente produce resultados significativamente mejores que la de cualquier de ellos solo. Esto también se verifica cuando se aplica presión reducida a la reacción de cloruro de potasio y ácido fosfórico en la presencia de una pequeña proporción de ácido sulfúrico y, desde luego, la reac-



ción es acrecentada adicionalmente cuando se utiliza vapor de agua en unión con presión reducida en la reacción de ácido sulfúrico, ácido fosfórico y cloruro de potasio. Se ha descubierto que el vapor de agua u otro gas inerte afectan la extensión de la reacción así como su velocidad, causando la reanudación de la liberación de cloruro de hidrógeno después que se han obtenido las condiciones de equilibrio y ha cesado la reacción. Este efecto, anteriormente desconocido, se cree que se debe al beneficio obtenido por la combinación de presión reducida con el paso de gas inerte por la mezcla de reacción. La aplicación juiciosa de la combinación de condiciones permite por primera vez, la producción económica o rentable de una amplia variedad de fertilizantes de bajo contenido de cloruro, por la reacción de ácido fosfórico y cloruro de potasio.

Se ha encontrado ahora que la reacción de cloruro de potasio con ácido fosfórico se puede realizar a temperaturas moderadas para producir una amplia variedad de proporciones de fertilizantes de alto contenido de potasio y fósforo. Al mismo tiempo, se obtiene directamente una calidad de ácido clorhídrico apta para ser vendida. Esto se logra mediante la utilización de presión reducida y vapor de agua, presión reducida y una proporción secundaria de ácido sulfúrico, o por la utilización de los tres - presión reducida, vapor de agua, y una proporción secundaria de ácido sulfúrico. Mediante este método de trabajo, se pueden emplear temperaturas preferiblemente dentro del margen de aproximadamente 70 a 200°C, y entre 100 y 190°C, en la mayor parte de los casos, para

16



preparar productos que tienen proporciones de fertilizante que oscilan entre aproximadamente X-3-1 y aproximadamente X-1,25-1. En este invento, la presión absoluta dentro del recipiente de reacción es reducida hasta

5 entre 10 y 300 mm de Hg, preferiblemente hasta entre 30 y 100 mm de Hg. La cantidad de ácido sulfúrico se encuentra preferiblemente entre 0,02 y 0,25 moles de H_2SO_4 por mol de KCl. La elección de temperatura, presión absoluta, cantidad de ácido sulfúrico y la utilización de vapor de agua, dependen de la proporción de fertilizante

10 que se produce. Tal como se muestra en los dibujos, la combinación preferida de temperatura y proporciones molares de ácido sulfúrico a KCl se encuentra dentro del área limitada por las líneas que conectan los puntos A,

15 B, C, D y E. Trabajando dentro de este área a una presión entre aproximadamente 30 mm y 100 mm de Hg absolutos, se obtiene un producto que contiene menos de aproximadamente 3% de cloruro. Haciendo pasar simultáneamente o sucesivamente gas inerte, se reduce adicionalmente el contenido de cloruro.

20

Es por la naturaleza del negocio de los fertilizantes por la que se demandan ciertas proporciones de nutrientes por parte de los consumidores casi hasta la exclusión de otras proporciones. Para cumplir o

25 satisfacer estas demandas, es deseable fabricar productos con proporciones molares de H_3PO_4/KCl de ciertos valores específicos. Por esta razón, se muestran en los dibujos áreas preferidas de condiciones de trabajo, numeradas 1, 2, 3 y 4, para obtener proporciones molares de 2,0, 1,3, 0,85 y 1,0, respectivamente. Los productos formulados por

30

344857



el consumidor de composiciones intermedias son preparados fácilmente por ajuste de las proporciones molares y de la temperatura, o por mezcla. Los procedimientos de trabajo se describen e ilustran seguidamente.

5 En el procedimiento del presente invento, se lleva a cabo una reacción bajo condiciones de masa - fundida a una temperatura por debajo de aproximadamente 200°C, pero por encima del punto de fusión de la mezcla de reaccionantes. Se ha encontrado que si la temperatura
10 disminuye por debajo del punto de fusión de los reaccionantes, la velocidad de reacción disminuye en una extensión tal que llega a ser impracticable. Las mezclas de reacción consisten esencialmente en cloruro de potasio, ácido fosfórico y proporciones secundarias de ácido sulfúrico. La proporción molar de ácido sulfúrico a cloruro
15 de potasio puede variar desde cero, en cuyo caso la proporción molar mínima de ácido fosfórico a cloruro de potasio es al menos de 1,3, hasta aproximadamente 0,3, con cuya proporción la proporción molar de ácido fosfórico a
20 cloruro de potasio puede ser tan pequeña como 0,8. La mezcla de reacción puede contener inicialmente una cantidad variable de agua, pero el agua es eliminada, juntamente con el cloruro de hidrógeno, en el curso de la reacción. La reacción se lleva a cabo por debajo de la presión at-
25 mosférica, siendo usualmente el margen más conveniente de aproximadamente 40 a 65 mm de Hg absolutos. La cantidad final de cloruro de hidrógeno es eliminada de la mezcla de reacción, mientras se está bajo presión reducida, por contacto de superficie con superficie entre la masa fundi-
30 da fluida y un gas no reactivo, tal como vapor de agua o

M 6



aire, preferiblemente vapor de agua.

La masa fundida fluida producida tal como se indica anteriormente posee un contenido muy bajo de cloruro, de manera que es apropiada para su incorporación en mezclas y composiciones fertilizantes en que el contenido global especificado de cloruros de fertilizante acabado se encuentra por debajo de 2%. El material producido de acuerdo con el procedimiento de este invento es relativamente higroscópico. Puede ser convertido fácilmente en un fertilizante relativamente no higroscópico por reacción con amoníaco. En un método, la masa fundida producida de acuerdo con el procedimiento de este invento es enfriada y hecha reaccionar con amoníaco al mismo tiempo que es desmenuzada o reducida simultáneamente, por molienda o trituración u otras técnicas, hasta un tamaño de pequeñas partículas mientras se mantiene un contenido de humedad en la mezcla de aproximadamente 2 a 5%. Dicho contenido de humedad es necesario para mantener una rápida velocidad de reacción con amoníaco. El producto final es un fertilizante en forma de polvo, muy concentrado, de nitrógeno, fósforo y potasio, que está sustancialmente libre de sales de cloruro. Este producto puede ser granulado directamente por procedimientos convencionales, o mezclado con otros componentes fertilizantes antes de la granulación.

La masa fundida original también puede ser convertida en un fertilizante acabado en un aparato granulador y de tratamiento con amoníaco del tipo utilizado ahora extensamente en la industria de los fertilizantes, aprovechando la fluidez del producto para activar la aglo

9.11.67

-11-

344857



meración de los sólidos.

Para que el funcionamiento del procedimiento pueda ser comprendido más completamente, se presentan los siguientes ejemplos específicos a título de ilustración, sobreentendiéndose que se pueden realizar variaciones y modificaciones posibles no específicamente descritas, por parte de los técnicos en la materia, sin apartarse de ninguna manera del invento.

EJEMPLO I

Los siguientes materiales fueron colocados en un recipiente de reacción: 245 g de cloruro de potasio de calidad normal para fertilizantes y 865 g de ácido fosfórico de procedimiento húmedo que contenía 23,8% de fosfato, expresado en forma de P, y 1,5% de ácido sulfúrico, expresado en forma de S. A una presión absoluta dentro del recipiente de reacción de 50 ± 10 mm de Hg, la mezcla fue agitada vigorosamente y calentada hasta 107°C , desprendiendo vapor de agua y cloruro de hidrógeno. El cloruro de hidrógeno fue diluido con suficiente agua, de forma que se obtuvo una solución incolora de -- 20°Bé de ácido clorhídrico. El producto remanente en el matraz de reacción era un material viscoso que se endureció al enfriar. El producto sólido obtenido al enfriar -- contenía 1,9% de Cl, 50% de P_2O_5 y 16,4% de K_2O . Se encontró que todo el fósforo y el potasio estaban disponibles para las plantas. Una porción del producto sólido -- obtenido al enfriar fue recalentada hasta 107°C y se insufló vapor de agua a través de la misma. El análisis del

344857



producto de esta reacción adicional indicó que el porcentaje de cloruro había disminuído desde el 1,9% original hasta menos de 0,2%. El producto sólido era fácilmente tratado con amoníaco para formar un sólido relativamente no higroscópico, fácilmente pulverizado y duro, que contenía 9% de N.

EJEMPLO II

Se realizaron varios experimentos de la manera del Ejemplo I para ilustrar la ventaja de utilizar una combinación de presión reducida y vapor de agua, ácido sulfúrico y vacío, y ácido sulfúrico, vacío y vapor de agua. Los resultados de estos experimentos están resumidos en la Tabla I. La proporción en peso de ácido fosfórico a cloruro de potasio era en cada caso la misma que en el Ejemplo I. En cada experimento, se utilizó un cloruro de potasio de calidad normal para fertilizantes. Se utilizó ácido fosfórico de procedimiento húmedo en los experimentos 1, 3, 4 y 5. Se utilizó en el experimento 2 ácido fosfórico de calidad de horno diluído con agua hasta 54% en peso de P_2O_5 . Los productos sólidos de cada uno de estos experimentos fueron tratados con amoníaco con facilidad para dar fertilizantes completos que contenían N, P_2O_5 y K_2O , todos en formas fácilmente disponibles para las plantas.

344857



M 6

TABLA I

Experi- mento [§]	Proporción en moles			Presión absolu- ta, mm Hg	Tempe- ratura de re- acción ° C	Cloruro en el pro- ducto sólido, %	
	H ₂ SO ₄	H ₃ PO ₄	KCl			Antes de hacer va- por de agua	Después de haber pasado vapor de agua
1	0,1	2	1	10-20	70	--	2,0
2	0	2	1	55-65	105	3,7	1,9
3	0,1	2	1	55-65	135	1,6	0,2
4	0,1	2	1	280-300	135	--	3,0
5	0,1	2	1	Atmosférica	150	--	5,5

(§) El tiempo total de reacción en cada experimento era menor de dos horas.

EJEMPLO III

Se preparó una mezcla de 75 g de cloruro de potasio de calidad normal para fertilizantes, que contenía 47,5% de Cl y 50,3% de K con 177 g de ácido fosfórico de procedimiento húmedo que contenía 23,8% de fosfato expresado como P y 1,5% de ácido sulfúrico expresado como S. Esta mezcla fue calentada hasta 190°C a una presión absoluta de 55 mm de Hg. La reacción era rápida, resultando que era completa en menos de una hora. El producto muy viscoso de dentro del matraz de reacción fue enfriado formando un sólido el cual, por análisis, mostró 2,6% de Cl, 52,6% de P₂O₅ y 25,9% de K₂O. Una porción del sólido fue recalentada hasta 190°C y se barrió con vapor de agua durante 30 minutos a una presión absoluta entre 55 y 65 mm

344857



de Hg. Después de enfriar, cuando el sólido fue analiza
do, mostró una reducción del contenido de cloruro hasta
un valor de 1,0% de Cl. Ambos sólidos pudieron ser tra-
tados fácilmente con amoníaco para dar un fertilizante
5 libremente fluyente, relativamente no higroscópico, que
contenía aproximadamente 7% de N.

EJEMPLO IV

En un recipiente de reacción, 75 g de clo
ruro de potasio de calidad normal para fertilizantes, 177
10 g del ácido fosfórico de procedimiento húmedo que tenía
el mismo análisis que en el Ejemplo III, fueron mezcla-
dos con 5,1 g de ácido sulfúrico al 79%. La presión abso
luta dentro del recipiente de reacción fue disminuída en
tonces hasta entre 40 y 55 mm de Hg, y la mezcla de re-
15 acción de la misma fue calentada hasta 140-145°C. Duran-
te este tiempo, se desprendieron o liberaron de la mezcla
de reacción cloruro de hidrógeno y vapor de agua. Después
de 50 minutos a una temperatura entre 140 y 145°C, el pro
ducto viscoso del recipiente de reacción fue retirado y
20 enfriado. El análisis mostró 3,0% de Cl. Al recalentar -
hasta 140-145°C bajo 40-55 mm de Hg mientras se barría -
con vapor de agua a través de la mezcla de reacción, dis-
minuyó el contenido de cloruro del producto hasta 2,5% de
Cl. El producto era tratado fácilmente con amoníaco, como
25 en el Ejemplo III para dar un producto libremente fluyen-
te que contenía 5,9% de N.

344857

16

EJEMPLO V

Se han seleccionado varios experimentos para este ejemplo con el fin de mostrar el efecto de utilizar, a una temperatura de reacción apropiada, diversas combinaciones de (1) ácido sulfúrico y presión reducida, (2) presión reducida y vapor de agua, y (3) presión reducida, vapor de agua y ácido sulfúrico. El contenido del producto final está mostrado en la Tabla II. El procedimiento para cada uno de estos experimentos era similar al de los Ejemplos III y IV. La proporción de ácido fosfórico a cloruro de potasio era la misma que en los ejemplos III y IV. Se utilizó ácido fosfórico de procedimiento húmedo en cada experimento, excepto en el experimento 1, que se realizó con ácido fosfórico de calidad de horno. En cada caso, se utilizó cloruro de potasio de calidad normal para fertilizantes.

TABLA II

Experimento	Proporción en moles			Presión absoluta, mm Hg	Temperatura de reacción, ° C	Cloruro en el producto sólido, %	
	H ₂ SO ₄	H ₃ PO ₄	KCl			Antes de hacer vapor de agua	Después de haber pasado vapor de agua
1	0	1,3	1	15	145-150	3,5	3,0
2	0,06	1,3	1	15	145-150	2,9	2,4
3	0,06	1,3	1	55	145-150	6,4	5,2
4	0,11	1,3	1	55	180-190	1,6	0,6
5	0,06	1,3	1	300	145-150	7,4	--
6	0,06	1,3	1	Atmosférica	145-150	10,2	6,5

344857



EJEMPLO VI

Se preparó, en un recipiente de reacción, una mezcla de 24,8 g de ácido sulfúrico al 79%, 129 g de ácido fosfórico de procedimiento húmedo, y 75 g de cloruro de potasio de calidad normal para fertilizantes. Esta mezcla fue calentada hasta 145-150°C a una presión absoluta de 60 mm de Hg. El tiempo de reacción era de aproximadamente 1 hora. Una porción del líquido viscoso fue enfriada para dar un sólido que dió como análisis 3,0% de Cl., 39,0% de P₂O₅ y 27,0% de K₂O. Se hizo pasar vapor de agua a través del líquido viscoso remanente a 145-150°C y entre 60 y 65 mm de Hg de presión absoluta. Ambos productos, cuando fueron enfriados, formaron sólidos que fueron tratados fácilmente con amoníaco para dar fertilizantes completos que contenían 6,2% de nitrógeno amoniacal.

EJEMPLO VII

Se repitió el Ejemplo VI aumentando la temperatura de reacción hasta 180-185°C y disminuyendo hasta 12,3 g la cantidad de ácido sulfúrico al 79% añadido. El producto sin haber hecho pasar vapor de agua a través de él dió un análisis de 1,8% de Cl.

EJEMPLO VIII

Se repitió el Ejemplo VII, utilizando las mismas cantidades de ácido fosfórico de procedimiento hú



medo y de cloruro de potasio, con una temperatura de re-
acción de 180-185°C y disminuyendo la cantidad de ácido
sulfúrico al 79% hasta 0,06 moles de H_2SO_4 por mol de KCl .
El producto dio como análisis 3,5% de Cl antes de hacer
5 pasar vapor de agua y 3,0% de Cl después de haber hecho
pasar vapor de agua. El contenido de fósforo era de 42,8%
de P_2O_5 y el contenido de potasio era de 29,3% de K_2O .

EJEMPLO IX

Se repitió el Ejemplo VI a 150°C y 40 mm
10 de Hg, utilizando el mismo ácido fosfórico de procedimien-
to húmedo que en el Ejemplo VI, y utilizando el mismo clo-
ruro de potasio, pero en este caso 28,8 g de ácido sulfú-
rico al 79%. El producto, al ser analizado, sin haber -
hecho pasar vapor de agua por él contenía 1,9% de Cl.

15 EJEMPLO X

En un recipiente de reacción, 14,0 g de
ácido sulfúrico al 79%, 112,5 g de ácido fosfórico de pro-
cedimiento húmedo que daba un análisis de 23,9% de ácido
fosfórico expresado como P y 1,6% de sulfato expresado -
20 como S, fueron mezclados con 75 g de cloruro de potasio
de calidad normal para fertilizantes, y la mezcla resul-
tante fue calentada hasta 190°C. La mezcla de reacción -
fue agitada vigorosamente durante este tiempo y la pre-
sión absoluta de dentro del recipiente de reacción fue -
25 mantenida entre 55 y 57 mm de Hg. Después de 30 minutos
a esta temperatura, una porción del material viscoso fue



enfriada hasta formar un sólido duro, el cual por análisis mostró 4,7% de Cl, 42,4% de P_2O_5 y 31,4% de K_2O . Después de hacer pasar vapor de agua a 190°C y 55-57 mm de Hg, el producto dió como análisis 2,9% de Cl y fue tratado con amoníaco para producir un fertilizante completo - que contenía 5,4% de nitrógeno amoniacal.

EJEMPLO XI

Se repitió el Ejemplo X utilizando 25,9 g de ácido sulfúrico al 79%. El producto, sin haber hecho pasar vapor de agua por él, dió un análisis de 2,5% de Cl, 39,9% de P_2O_5 y 30,4% de K_2O .

EJEMPLO XII

Se repitió el Ejemplo X a una presión de 15 mm de Hg absolutos. Antes de hacer pasar vapor de agua - por él, el producto contenía 3,8% de Cl, y después de haber hecho pasar vapor de agua contenía 2,8% de Cl.

EJEMPLO XIII

Se repitió el Ejemplo XII con 25,9 g de ácido sulfúrico al 79%. El producto, antes de haber hecho pasar vapor de agua por él, dió como análisis 1,8% de Cl, 42,3% de P_2O_5 y 32,3% de K_2O .

344857



EJEMPLO XIV

Se repitió el Ejemplo X a una presión absoluta dentro del recipiente de reacción entre 280 y 296 mm de Hg. El producto, después de 30 minutos a la temperatura de reacción, dió como análisis 5,6% de Cl, 35,7% de P_2O_5 y 27,7% de K_2O . El paso de vapor de agua por este producto a 185-190°C y 290 mm de Hg dió después de 45 minutos de reacción un producto que contenía 3,0% de Cl.

EJEMPLO XV

Para ilustrar el descubrimiento de que la cantidad inicial de agua presente en la mezcla de reacción no contribuye a la extensión de la reacción, se realizaron dos experimentos bajo condiciones similares a las del experimento 2 de la Tabla I. Se utilizaron productos químicos de calidad de reactivos. En un caso, la concentración entrante de ácido fosfórico era de 86% de H_3PO_4 y en el segundo caso era de 55% de H_3PO_4 . Esto se compara con 75% de H_3PO_4 para el Experimento 2 de la Tabla I. Después de una reacción a 105°C a una presión absoluta de 55-65 mm de Hg, el producto de la reacción que utilizaba 55% de H_3PO_4 contenía 3,6% de Cl, y el del experimento que utilizaba 86% de H_3PO_4 contenía 3,1% de Cl.

EJEMPLO XVI

Con el fin de mostrar la equivalencia del paso de aire y de vapor de agua, sobre la reacción de clo



ruro de potasio y ácido fosfórico, se realizaron tres ex-
 perimentos de una manera similar a la descrita en los --
 ejemplos precedentes, utilizando ácido fosfórico de proce-
 dimiento húmedo, cloruro de potasio de calidad normal pa-
 5 ra fertilizantes, y en los dos casos ácido sulfúrico al
 79%. Las reacciones se realizaron a 185°C y 65 mm de Hg
 absolutos. El producto de cada una de estas reacciones fue
 separado en dos porciones, por una de las cuales se hizo
 pasar vapor de agua y por la otra aire durante un perfío-
 10 do de tiempo equivalente. La equivalencia esencial del -
 contenido de cloruro de estos productos de reacción, ya
 fuese con paso de vapor de agua o de aire, está mostrada
 en la Tabla III. Esta tabla muestra también el efecto del -
 aire y del vapor de agua para aumentar la extensión de -
 15 eliminación de cloruro bajo condiciones de presión redu-
 cida.

TABLA III

Proporción molar			Cloruro en el pro- ducto antes de ba- rrer con aire o va- por de agua	Cloruro en el pro- ducto después de hacer pasar aire o vapor de agua	
H_2SO_4	H_3PO_4	KCl		Paso de vapor de agua	Paso de aire
0,23	0,85	1	2,5	1,0	1,2
0,09	1	1	5,5	4,2	4,2
0,10	1,3	1	2,4	1,2	1,3

11.11.67

344857



La presente solicitud que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América, el 9 de Septiembre de 1966, bajo el número 578.212, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

N O T A

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

- 1.- Un procedimiento para fabricar composiciones fertilizantes de bajo contenido de cloruro caracterizado por: (a) hacer reaccionar bajo condiciones de masa fundida fluida, y a una temperatura por debajo de aproximadamente 200°C, una mezcla de reaccionantes que consiste esencialmente en cloruro de potasio y una combinación de ácidos sulfúrico y fosfórico acuosos en proporciones entre al menos 1,3 moles de ácido fosfórico por mol de cloruro de potasio con una concentración nula de ácido sulfúrico hasta al menos 0,8 moles de ácido fosfórico por mol de cloruro de potasio con un contenido máximo de ácido sulfúrico de 0,3 moles por mol de cloruro de potasio, y (b) eliminar cloruro de hidrógeno y agua de la mezcla de reacción bajo presión inferior a la atmosférica.

344857



2.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en que la masa fundida fluida es puesta en contacto con una corriente de gas no reactivo.

5 3.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, en que la proporción molar de ácido fosfórico a cloruro de potasio es de aproximadamente 2,0, la presión absoluta se encuentra dentro del margen de aproximadamente 10 a 300 mm de Hg, la temperatura está dentro del margen de aproximadamente 70°C a 135°C, y el
10 gas no reactivo es vapor de agua.

4.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, en que la proporción molar de ácido fosfórico a cloruro de potasio es de aproximadamente 1,3, la presión absoluta se encuentra dentro del margen de aproximadamente 15 a 300 mm de Hg, la temperatura está dentro del margen de aproximadamente 145°C a 190°C, y el
15 gas no reactivo es vapor de agua.

5.- Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 ó 2, en que la temperatura de reacción se encuentra entre aproximadamente 70°C y aproximadamente 200°C, la mezcla de reaccionantes se encuentra en proporciones desde al menos 0,02 moles de ácido sulfúrico por mol de cloruro de potasio y 2,0 moles de ácido fosfórico por mol de cloruro de potasio, hasta un máximo de 0,25
20 moles de ácido sulfúrico y un mínimo de 0,85 moles de ácido fosfórico por mol de cloruro de potasio, estando la temperatura y las proporciones en moles dentro de los límites representados por el polígono ABCDE de los dibujos, y el cloruro de hidrógeno y el agua son eliminados de la
25 mezcla de reacción bajo una presión absoluta inferior a
30



la atmosférica, dentro del margen de aproximadamente 30 a aproximadamente 100 mm de Hg.

5 6.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5, en que la proporción molar de ácido fosfórico a cloruro de potasio es de aproximadamente 2,0, y la temperatura y la proporción molar de ácido sulfúrico se encuentran dentro de los límites representados por el rectángulo 1 de los dibujos.

10 7.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5, en que la proporción molar de ácido fosfórico a cloruro de potasio es de aproximadamente 1,3 y la temperatura y la proporción molar de ácido sulfúrico se encuentran dentro de los límites representados por el triángulo 2 de los dibujos.

15 8.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5, en que la proporción molar de ácido fosfórico a cloruro de potasio es de aproximadamente 0,85 y la temperatura y la proporción molar de ácido sulfúrico se encuentran dentro de los límites representados por el triángulo 3, que se encuentra dentro del triángulo 4 de los dibujos.

25 9.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5, en que la proporción molar de ácido fosfórico a cloruro de potasio es de aproximadamente 1,0 y la temperatura y proporción molar de ácido sulfúrico se encuentran dentro de los límites representados por el triángulo 4 de los dibujos.

10.- Un procedimiento para fabricar composiciones fertilizantes.

30 Tal y como se ha descrito en la Memoria que



11 6 NOV 1967

antecede, representado en los dibujos que se acompañan y para los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de veinticinco hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 11 6 NOV. 1967

Alberto del Elizalde
Por Poder

344857

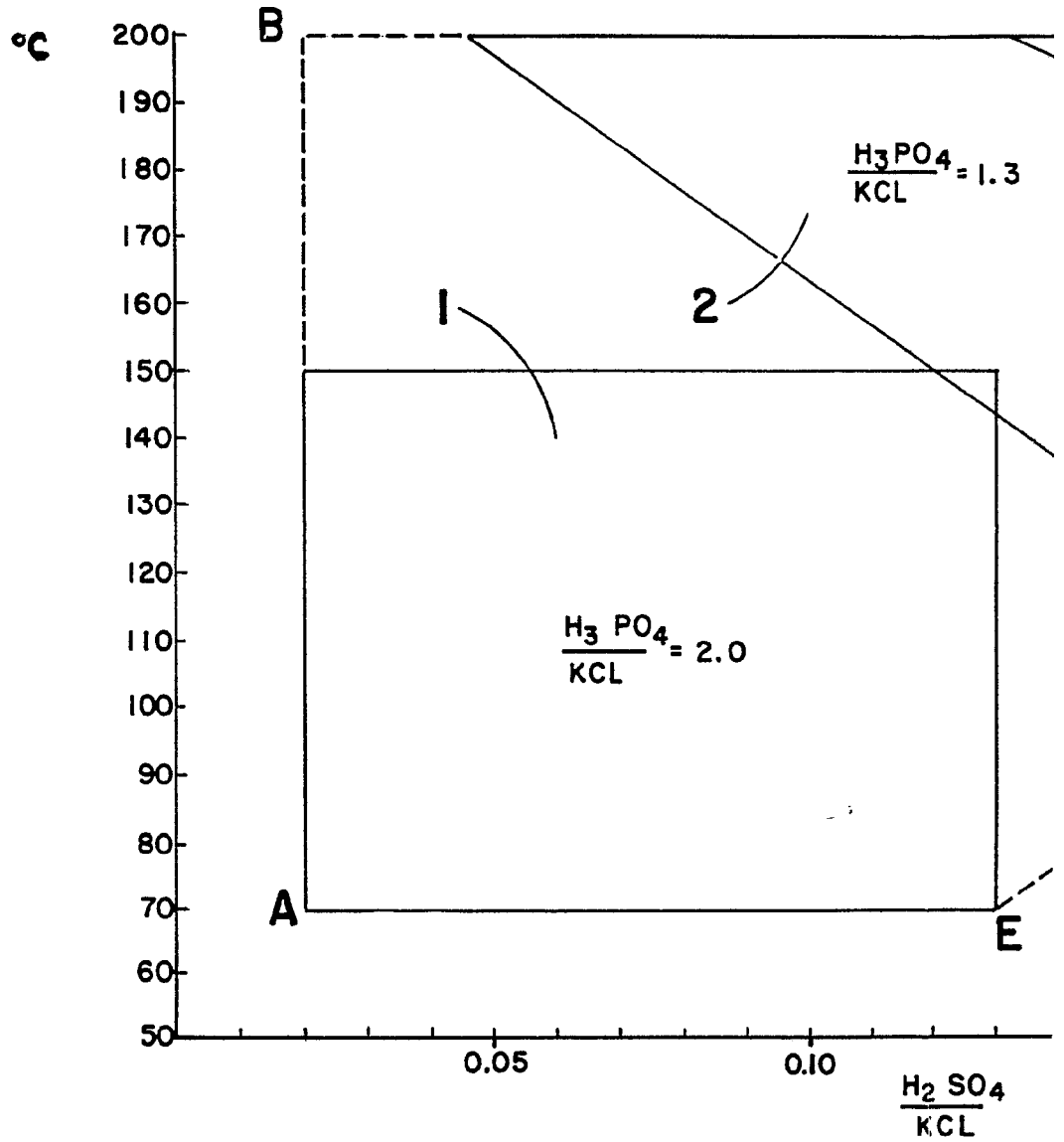
11.11.67

-25-

MMP

344.857

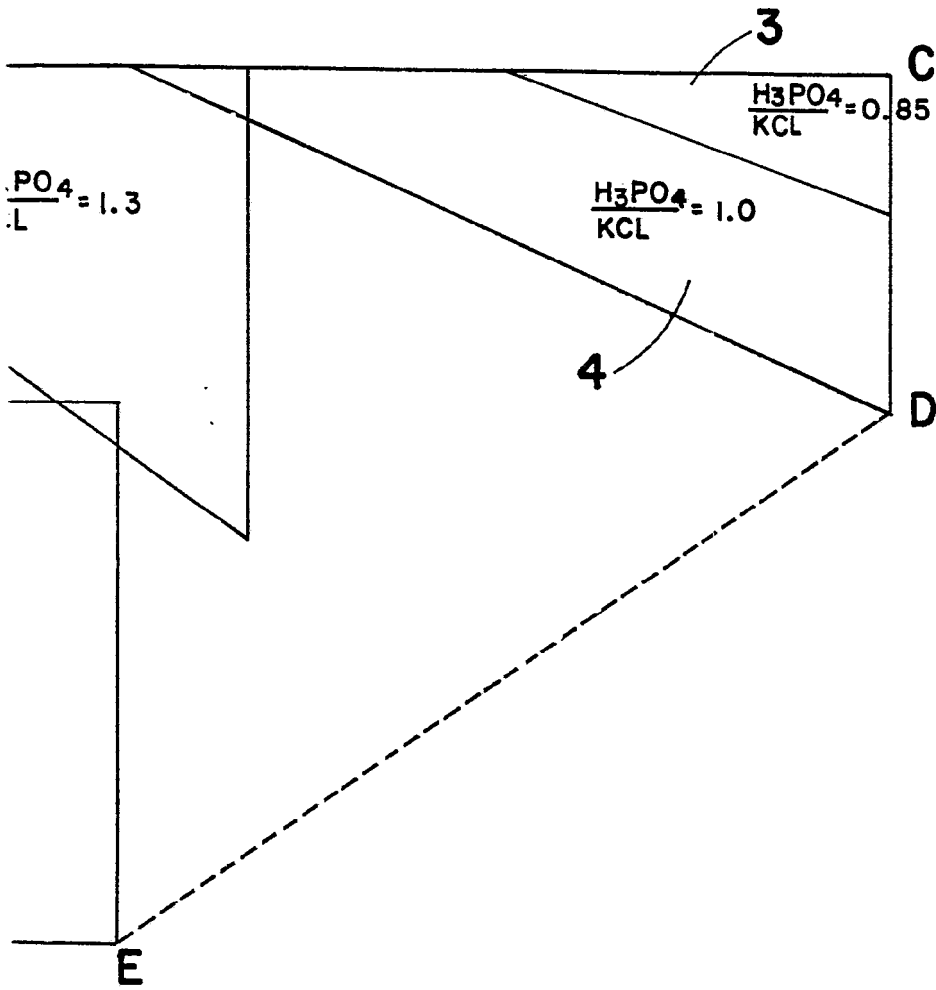
344857



344.857



344857



Alberto A. F. L...