

360367

P. 40.028.-

U.S. 686.977 and  
758.902

SECCION TECNICA	
CLASIFICACION I. P. C.	
CLASE	C 05
SUBCLASE	B

**Memoria descriptiva**



14 MAR 1968

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de ESSO RESEARCH & ENGINEERING COMPANY

entidad / ~~de nacionalidad~~ norteamericana

con domicilio en Linden, Nueva Jersey, Estados Unidos de América

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE FERTILIZANTES DE NITROFOSFATO" (Clase Internacional C05b)



Se obtiene un procedimiento continuo mejorado de producir fertilizantes de nitrofosfato solubles en agua efectuando una acidificación mixta de fosfato mineral con bisulfato de amonio y ácido (preferiblemente ácido nítrico solo o en combinación con ácido sulfúrico y/o ácido fosfórico); eliminando la sal de  $\text{CaSO}_4$  obtenida durante la reacción y convirtiéndola en carbonato de calcio y sulfato de amonio; convirtiendo el sulfato de amonio resultante en bisulfato de amonio; y recirculando el bisulfato de amonio a la etapa de acidificación. El presente modo de acidificación proporciona al procedimiento gran flexibilidad para lograr una diversidad de calidades de fertilizantes, al mismo tiempo que se utiliza simultáneamente una cantidad mínima de azufre, ya que el bisulfato de amonio puede ser recuperado y recirculado.

Anteriormente, en el ramo, si se quería producir muchos tipos diferentes de fosfatos solubles en agua en un único esquema de tratamiento, se utilizaba generalmente ácido sulfúrico para acidificar el manantial de fósforo, ya que este ácido fosfórico producido que a continuación podía ser formulado en diversos grados de  $\text{N/P}_2\text{O}_5$  haciendo reaccionar dicho ácido con amoníaco y ácido sulfúrico. Sin embargo, el valor de esta práctica depende en gran manera de la disponibilidad de un manantial rentable de azufre, tal como es bien conocido en el ramo. Una alternativa a la utilización de ácido sulfúrico implica preparación de ácido fosfórico con un horno eléctrico; sin embargo, esto ha probado ser demasiado costoso para la preparación a gran escala de materiales fertilizantes.

Procedimientos típicos de producción de fertilizantes

3.12.68



tes de nitrofosfato convencionales, sin embargo, han estado basados en la acidificación del manantial de fósforo con ácido nítrico. Una desventaja de estos procedimientos de la técnica anterior ha sido el problema ocasionado por la formación de fosfatos insolubles en agua, dando como resultado de esta manera un fertilizante menos eficaz.

En la acidificación con ácido nítrico de un manantial de fósforo apropiado tal como fosfato mineral, por ejemplo, un producto deseado es ácido fosfórico. Sin embargo, durante el curso de esta reacción, se forma nitrato de calcio como un subproducto indeseable que debe ser eliminado. Con el fin de eliminar el subproducto nitrato de calcio, la técnica anterior ha recurrido a extracción con disolventes apropiados, tales como alcoholes, cetonas, aminas terciarias, etc., pero estos procedimientos de extracción han sido insatisfactorios en gran manera principalmente a causa de las pérdidas de disolvente que han resultado de ello. Alternativamente, se ha considerado la eliminación de nitrato de calcio por métodos de congelación, pero estos métodos, aunque se utilizan actualmente de manera comercial, no son totalmente satisfactorios debido a los grandes gastos implicados en la utilización de costosos equipos de refrigeración requeridos para obtener las bajas temperaturas requeridas para la congelación.

Anteriormente desconocido en el ramo, sin embargo, y ahora creado por este invento, existe un procedimiento rentable de producir fertilizantes de nitrofosfatos solubles en agua, capaz de proporcionar gran flexibilidad para lograr una diversidad de calidades de fertilizante, al mismo tiempo que se utiliza una cantidad mínima de azufre.



Este invento se refiere a un procedimiento mejorado para la producción de fertilizantes de nitrofosfato. Más particularmente, este invento se refiere a un procedimiento continuo mejorado para la producción de fertilizantes de nitrofosfatos solubles en agua en una amplia variedad de calidades, es decir las que tienen un amplio espectro de proporciones de  $N/P_2O_5$  (en términos de % en peso), que oscilan desde menos de 1:2 hasta más de 3:1).

Actualmente, debido a la amplia variedad de diferentes condiciones de tierras que existen por todo el mundo, no hay ningún fertilizante que sea totalmente satisfactorio para satisfacer las diversas exigencias de nitrógeno y fósforo de todos los tipos de plantas de cosecha, correspondientemente, con el fin de acomodar las necesidades de los muchos tipos de plantas de cosecha, han sido necesarios procedimientos individuales de fabricación de fertilizantes, ajustados para proporcionar las proporciones de  $N/P_2O_5$  más apropiadas para cada una de las exigencias nutrientes de plantas de cosecha dadas. Por lo tanto, como el hecho de establecer un procedimiento separado para cada calidad particular de fertilizante es extremadamente antieconómico, son extremadamente valiosos y han sido buscados ampliamente procedimientos flexibles que sean capaces de producir fertilizantes con calidades variables de fertilizante, es decir que sean flexibles en términos de proporcionar variables de  $N/P_2O_5$ . Hasta ahora, los procedimientos flexibles que han sido conocidos en el ramo han dependido generalmente del azufre como materia prima. Además, a menos que dichos procedimientos de la técnica anterior hayan utilizado azufre como materia prima, han dado



como resultado usualmente la formación de fosfatos insolubles en agua. Por lo tanto, todos los procedimientos anteriores que han sido diseñados para proporcionar flexibilidad en cuanto a las proporciones de  $N/P_2O_5$  no han sido totalmente satisfactorios y, además, también han sido de utilidad económica reducida.

De acuerdo con el presente invento, sin embargo, se crea ahora un procedimiento mejorado de producción de fertilizantes de nitrofosfato, que está basado fundamentalmente en el concepto de la acidificación convencional con ácido de un manantial de fósforo apropiado, tal como fosfato mineral, con ácido nítrico solo o con otros agentes acidificantes tales como, por ejemplo, ácido sulfúrico y/o ácido fosfórico, sin encontrarse con las precedentes desventajas antes descritas pero que, no obstante, da como resultado el logro de una gran flexibilidad en términos de la proporción de  $N/P_2O_5$  obtenida en el producto fertilizante mixto. Dicho brevemente, el presente procedimiento mejorado de producción de nitrofosfato realiza la utilización de acidificación con bajo costo de un manantial que contiene fósforo con un acidificante que contiene ácido nítrico, y da como resultado la producción directa de fertilizantes de fosfato solubles en agua con proporciones en porcentaje en peso de  $N/P_2O_5$  variables, por ejemplo desde menos 1:2 hasta por encima de 3:1, sin el consumo neto de azufre en dicho procedimiento. De acuerdo con una realización preferida de este invento, se ha encontrado ahora que se puede utilizar el poder acidificante del ión bisulfato para variar la cantidad de ácido nítrico necesaria para acidificar fosfato mineral en un procedimiento de acidifi-



5 cación para obtener fertilizantes de nitrofosfato convencionales, proporcionando de esta manera al fabricante que utiliza el procedimiento la capacidad de poder fabricar fertilizantes que tengan proporciones en porcentaje en peso de  $N/P_2O_5$  que oscilen entre 0,4 y 1 hasta cualquier valor deseado, aunque para la mayor parte de las finalidades prácticas el límite superior es de aproximadamente 4,0 a 1. En una realización particularmente preferida, el manantial de ión bisulfato se deriva de la descomposición

10 de sulfato de amonio en bisulfato de amonio o piro-sulfato de amonio y amoniaco, y de recircular el bisulfato de amonio o pirofosfato de amonio resultante a una mezcla de reacción de fosfato mineral que contiene ácido nítrico.

15 La utilización de bisulfato de amonio propiamente dicho, en calidad de agente acidificante para el fosfato mineral, es conocida. Por ejemplo, la patente USA número 1.638.677 describe la reacción de fosfato mineral con bisulfato de amonio como el único agente acidificante a temperaturas elevadas de 200 a 300°C. Además, la patente USA

20 3.172.751 describe la utilización de bisulfato de amonio a bajas temperaturas, del orden de 100°C, en sistemas acuosos. Por lo tanto, ambas patentes emplean bisulfato de amonio como acidificante para formar fertilizantes de fosfato, pero sin utilizar cualesquiera otros reaccionantes.

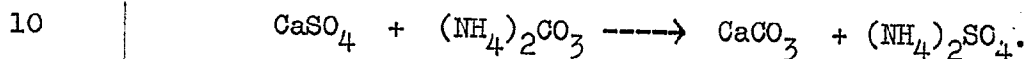
25 Sin embargo, los procedimientos precedentemente descritos jamás han tenido una importancia comercial real debido a sus bajas eficacias de trabajo. Además, en el caso de la patente USA 3.172.751 el producto fertilizante resultante que se puede obtener ha tenido bajo valor nutriente,

30 conteniendo aproximadamente 6 a 8% de nitrógeno y aproximada-



mente 12 a 14% de  $P_2O_5$ .

Otras patentes, por ejemplo las patentes USA -  
1.758.448 y 2.689.175, han descrito la adición de sulfato  
de amonio a una mezcla de nitrato de calcio y ácido fos-  
fórico, formada por acidificación de fosfato mineral con  
ácido nítrico. Sin embargo, esta adición de sulfato de  
amonio ha dado como resultado la precipitación de sulfato  
de calcio, que es separado y convertido en sulfato de  
amonio por la siguiente reacción:



El sulfato de amonio así formado es recirculado subsi-  
guientemente a la etapa de adición. Los dos precedentes  
procedimientos patentados han estado caracterizados por  
la grave desventaja de la falta de flexibilidad, por el  
hecho de que el producto fertilizante mixto final tenía  
una proporción de  $N/P_2O_5$  fija de 2; y si el manantial de  
fosfato original consistía exclusivamente en fosfato mine-  
ral de Florida, la calidad nutriente máxima de fertilizan-  
te que podía haber sido producida por este procedimiento  
sería de 28-14-0.

Por lo tanto, hasta ahora no ha estado disponible  
en el ramo un procedimiento flexible para la producción  
rentable de fertilizantes de nitrofosfato solubles en agua  
que utilizase acidificación con ácido nítrico de un manan-  
tial de fósforo apropiado, tal como por ejemplo fosfato  
mineral. Ninguno de los anteriores procedimientos conven-  
cionales ha sido capaz de proporcionar una variedad de  
calidades de fertilizantes de nitrofosfatos solubles en  
agua que tuvieran una proporción en porcentaje en peso de



N/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> que oscilase desde menos de 1:2 hasta mas de 3:1 y mayores. Por medio del presente invento, sin embargo, se crea ahora un procedimiento comercialmente apropiado para la producción de fertilizantes de nitrofosfato completamente solubles en agua con grados variables de N/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, sin consumo neto en ellos de ácido sulfúrico o de azufre. El término "fertilizantes de nitrofosfato" tal como se utiliza aquí, se entiende que incluye los fertilizantes de nitrofosfato que son preparados por los modos convencionales en que se preparan normalmente dichos fertilizantes: Por ejemplo, fertilizantes mixtos que han sido formados por la acidificación de un manantial de fósforo, tal como por ejemplo fosfato mineral, con ácido nítrico, solo o en combinación con otros acidificantes, tales como por ejemplo ácido sulfúrico y/o ácido fosfórico u otros ácidos. Tal como es bien conocido en el ramo, es la porción de ión hidrógeno o de protón del ácido que se utiliza en la acidificación de fosfato mineral la que efectúa la formación de formas solubles en agua del fósforo; mientras que la porción de anión o de ión negativo del ácido utilizado determina la sal de calcio producida inicialmente. Así, en la acidificación con ácido sulfúrico de fosfato mineral, se forma sulfato de calcio además de ácido fosfórico; cuando se utiliza ácido nítrico solo para acidificar fosfato mineral, se producen nitrato de calcio y ácido fosfórico; y cuando se utiliza ácido clorhídrico, se producen cloruro de calcio y ácido fosfórico. Así, entra dentro del alcance de este invento utilizar cualquier manantial apropiado de los iones hidrógeno o protones necesarios para acidificar el manantial de fósforo,

3.12.68



incluyendo dichos manantiales ácido nítrico, clorhídrico, sulfúrico, fosfórico, y otros materiales ácidos tales como, por ejemplo, ácidos orgánicos como ácido benceno sulfónico, ácido oxálico, ácido pícrico, etc. Correspondientemente, cualquier ácido capaz de proporcionar protones o iones hidrógeno se puede emplear en este invento con la condición de que: (1) tenga suficiente concentración de ácido para acidificar el manantial de fósforo que contiene calcio (por ejemplo fosfato mineral), es decir tenga una constante de ionización mayor que la del ácido fosfórico; y (2) sea soluble en la etapa de acidificación del fosfato del presente procedimiento.

Tal como se ha indicado anteriormente, en un aspecto general de este invento, la acidificación de fosfato mineral se lleva a cabo con una mezcla de un material ácido capaz de proporcionar protones, tal como ácido nítrico y un manantial de ión bisulfato tal como bisulfato de amonio, sin generar un manantial interno de bisulfato de amonio. Este manantial externo de bisulfato de amonio puede proceder de sulfato de amonio, de sulfato de calcio o de otros precursores de bisulfato de amonio tales como los que resultan de la formación "in situ" de bisulfato de amonio (1) calentando mezclas de fosfato mineral y sulfato de amonio en la etapa anhidra; (2) por la adición de ácido sulfúrico a un manantial externo de sulfato de amonio, tal como el disponible de una instalación de producción de caprolactama; (3) por la utilización de resinas de intercambio de iones sobre soluciones de sulfato de amonio.

Sin embargo, estos métodos alternativos son menos preferidos que la regeneración interna de bisulfato de



amonio desde la descomposición térmica controlada de sulfato de amonio, que es atractiva a causa de sus menores exigencias de azufre, y probablemente, por las exigencias reducidas de espacio de almacenamiento, que se necesitaría si se utilizasen manantiales externos de bisulfato de amonio. Aunque la acidificación mixta de fosfato mineral con bisulfato de amonio y ácido nítrico proporciona a este invento una gran flexibilidad para obtener proporciones ampliamente variables de  $N/P_2O_5$  en los productos finales, la integración de (2) conversión de yeso y (3) descomposición de sulfato de amonio en bisulfato de amonio con esta acidificación mixta (1) proporciona al procedimiento global de tres etapas la capacidad de trabajar sin ningún manantial externo de azufre y aumenta su atractivo comercial, ya que es bien conocido que los procedimientos tales como éstos dependen económicamente en gran manera de las materias primas utilizadas y que cualquier disminución de exigencias de materias primas es económicamente atractiva.

En una realización particularmente preferida de la acidificación o primera etapa de este invento, la acidificación mixta de fosfato mineral con ácido nítrico y bisulfato de amonio se puede llevar a cabo de uno cualquiera de un cierto número de posibles métodos secuenciales. Así, por ejemplo, el fosfato y el ácido nítrico pueden ser hechos reaccionar entre ellos y después se puede añadir el bisulfato de amonio; alternativamente, los tres reaccionantes pueden ser puestos en contacto entre ellos simultáneamente; o bien el bisulfato de amonio puede ser añadido al fosfato mineral en una primera etapa y el ácido nítrico puede ser añadido después de esto. Aunque la acidificación



con bisulfato de amonio es la realización de acidificación más preferida del procedimiento de tres etapas de este invento, se pueden utilizar otras sales de bisulfato tales como bisulfato de potasio, bisulfato de sodio, etc, para proporcionar flexibilidad al procedimiento en cuanto a proporciones de  $N/P_2O_5$ . Estas últimas sales de bisulfato no son tan preferidas como el bisulfato de amonio, ya que no pueden ser regeneradas interiormente. Los sulfatos de amonio y de potasio son las sales de bisulfato más usualmente preferidas para utilizarse en este procedimiento ya que contienen los nutrientes principales nitrógeno y potasio.

Tal como se ha mencionado anteriormente, la realización preferida del procedimiento mejorado de producción de fertilizantes de nitrófosfato de este invento incluye como su segunda etapa la "conversión de yeso" de sulfato de calcio en sulfato de amonio. Por "conversión de yeso" se entiende la reacción de un material que contiene sulfato de calcio (obtenido como subproducto de la acidificación mixta con ácido y con bisulfato del fosfato mineral), con carbonato de amonio para formar sulfato de amonio y carbonato de calcio. El material que contiene sulfato de calcio antes mencionado o producto de sulfato de calcio se entiende que incluye cualesquiera de las formas de sulfato de calcio tales como el anhídrico, hemihidrato y dihidrato del mismo. También puede incluir impurezas presentes en la acidificación de fosfato mineral tales como fosfato de calcio que no ha reaccionado, sílice, arcilla, así como cualesquiera impurezas introducidas en este sistema junto con el fosfato mineral. El método preferido de efec-



tuar la "conversión de yeso" consiste en hacer reaccionar sulfato de calcio, en la forma de una suspensión acuosa, con una solución de carbonato de amonio, formada por la absorción de amoniaco y  $\text{CO}_2$  en agua. Métodos alternativos, menos preferidos, incluyen: (1) la adición directa de amoniaco anhidro y  $\text{CO}_2$  a la suspensión de sulfato de calcio; (2) reacción del sulfato de calcio con soluciones de bicarbonato de amonio o de carbamato de amonio que están disponibles como subproductos de instalaciones de producción de urea, etc.

En otra realización preferida del procedimiento de tres etapas de este invento, el sulfato de amonio que resulta de la segunda etapa o etapa de conversión de yeso, es convertido o descompuesto en bisulfato de amonio, por ejemplo por la aplicación de calor (es decir descomposición térmica). Después de aplicar calor al sulfato de amonio, el amoniaco es evacuado dejando bisulfato de amonio en un estado fundido. Sin embargo, durante esta reacción es posible que el bisulfato de amonio pueda experimentar descomposición adicional por deshidratación interna para formar piro-sulfato de amonio  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_7$ . Sin embargo, el piro-sulfato de amonio, cuando es hidrolizado, forma bisulfato de amonio con mucha rapidez. Por lo tanto, después de recircular el producto de descomposición de la tercera etapa del mismo, esencialmente todo el bisulfato o piro-sulfato recirculado es convertido en iones bisulfato.

Se debe sobreentender, sin embargo, para todos los fines prácticos al describir este invento, que el término "bisulfato de amonio", especialmente cuando se aplica con referencia a una etapa distinta de la acidificación, y más especialmente con respecto a la etapa de descomposición,



se entiende que incluye bisulfato de amonio, piro-sulfato de amonio, o mezclas de bisulfato de amonio y piro-sulfato de amonio.

5 Durante la descomposición de sulfato de amonio (por ejemplo el residuo de la etapa (2) o la etapa de conver-  
sión de yeso después de la eliminación de sulfato de cal-  
cio o yeso), pueden resultar cantidades pequeñas de pro-  
ductos distintos del bisulfato de amonio y/o del pirofos-  
fato de amonio, tales como sulfamato de amonio, dióxido  
10 de azufre, peroxidisulfato de amonio  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ , etc. Co-  
rrespondientemente, para cubrir todos estos productos de  
descomposición, se utiliza el término "material que con-  
tiene bisulfato de amonio".

15 Se dispone de muchos métodos para descomponer tér-  
micamente sulfato de amonio a bisulfato de amonio. Ejem-  
plos ilustrativos de éstos incluyen: (1) calentar sulfato  
de amonio sólido sobre una base "directa" para formar amo-  
niaco y bisulfato de amonio; (2) calentar una mezcla acu-  
sa de sulfato de amonio y agua sobre una base "directa"  
20 para deshidratar primeramente la mezcla de sulfato de amo-  
nio y después llevar a cabo la descomposición; (3) la adi-  
ción de sulfato de amonio sólido a bisulfato de amonio  
fundido (p. de f. 146°C), a una temperatura suficientemen-  
te alta para efectuar la descomposición de sulfato de amo-  
25 nio; (4) la adición de mezclas de agua y sulfato de amo-  
nio a bisulfato de amonio fundido de una manera similar a  
(3); y (5) la utilización de un gas separador inerte para  
auxiliar en la eliminación de amoniaco desde el sistema  
en uno cualquiera de los cuatro métodos alternativos an-  
30 teriores. Se puede utilizar el bisulfato fundido, antes



de su adición al reactor de acidificación, en calidad de un medio de intercambio de calor para suministrar calor a etapas tales como la conversión de yeso o descomposición de sulfato de amonio.

5           Además de los métodos térmicos antes mencionados de descomponer sulfato de amonio en bisulfato de amonio, existen alternativas menos preferidas para efectuar la conversión. Estas incluyen la adición de ácido sulfúrico sobre una base equimolar con el sulfato de amonio; la utilización de resinas de intercambio de iones ácidas fuertes; y, incluso menos preferida, la conversión electrolítica de iones sulfato en iones bisulfato; Todos estos métodos de descomposición y de otro tipo para convertir sulfato de amonio en bisulfato de amonio son denominados genéricamente, en esta memoria, como "conversión de sulfato de amonio" o una de sus variantes.

10           En otra realización preferida de este invento, el material resultante de la descomposición térmica o conversión de sulfato de amonio en bisulfato de amonio puede ser recirculado al reactor de acidificación de fosfato mineral y ácido nítrico en un cierto número de maneras diferentes, tales como, por ejemplo:

15           (1) por adición del bisulfato de amonio en un estado fundido directamente a la mezcla de reacción; (2) por solidificación del bisulfato de amonio y adición del mismo al reactor en la forma sólida; y (3) introduciendo el bisulfato de amonio a cualquiera de las corrientes líquidas que alimentan al reactor de acidificación antes de la adición de una cualquiera o de todas estas al reactor; etc.

20           En la realización preferida del procedimiento de tres



14 DICI

5 etapas de este invento, se crea correspondientemente un procedimiento mejorado para la producción de fertilizantes de nitrofosfato, que comprende (a) introducir, en una mezcla de reacción de fosfato mineral y ácido nítrico, bisulfato de amonio, formado preferiblemente de la descomposición de una solución de sulfato de amonio, (b) eliminar sulfato de calcio sólido desde la mezcla de reacción, por filtración, y hacer reaccionar dicho sulfato de calcio con amoníaco y  $\text{CO}_2$  para convertir el sulfato de calcio en 10 carbonato de calcio sólido que después es eliminado por filtración, y la parte flotante del mismo (que contiene sulfato de amonio en solución) se utiliza como manantial de bisulfato de amonio; (c) convertir el contenido de  $(\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4$  del producto flotante en  $\text{NH}_4 \text{HSO}_4$  y recircular este último a (a) ; (d) tratar con amoníaco la mezcla de 15 productos resultante de (a) desde la cual se eliminó por filtración sulfato de calcio sólido; y (e) recuperar el fertilizante de nitrofosfato final que comprende los fertilizantes mixtos de nitrato de amonio y fosfato de amonio. 20 Las etapas (d) y (e) son de naturaleza convencional.

Un diagrama esquemático del procedimiento global de este invento está mostrado en la figura 1.

Una descripción escalonada general del presente procedimiento mejorado antes descrito es la siguiente:

25 En la etapa de descomposición antes descrita, una solución acuosa de sulfato de amonio, obtenida normalmente de una etapa de filtración, tal como se muestra en la figura 1 como "filtración II", es hecha pasar a un recipiente convencional. Alternativamente, se pueden añadir a dicho re- 30 cipiente sulfato de amonio sólido o una suspensión de agua



14 D

y sulfato de amonio obtenida desde dicha solución acuosa de sulfato de amonio. Dicha mezcla que contiene sulfato de amonio es calentada a continuación hasta una temperatura que oscila entre aproximadamente 204 y aproximadamente 510°C, preferiblemente desde aproximadamente 260°C a aproximadamente 454°C, con lo que se volatiliza y recupera amoniaco. Alternativamente, soluciones acuosas de sulfato de amonio pueden ser inyectadas en bisulfato de amonio fundido caliente, con lo que se forman amoniaco y bisulfato de amonio, siendo recogidos el amoniaco y el vapor de agua como productos de cabezas y siendo recuperado el bisulfato de amonio como un producto de colas.

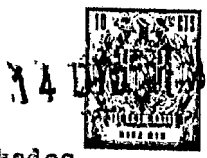
El amoniaco volatilizado y recuperado desde dicha descomposición controlada de mezclas, suspensiones o soluciones que contienen sulfato de amonio, puede ser utilizado en totalidad o en parte para la producción de la solución de carbonato de amonio requerida para convertir el sulfato de calcio formado en sulfato de amonio. Alternativamente, la totalidad o parte de este antedicho amoniaco puede ser utilizada en cualesquiera de varios procedimientos bien conocidos para los técnicos en la materia tales como un tratamiento con amoniaco de producto, neutralización previa, etc. Las temperaturas inferiores dentro del margen anterior para la descomposición de sulfato de amonio son preferibles, ya que la descomposición de bisulfato de amonio en amoniaco, agua y trióxido de azufre puede ser importante a las temperaturas superiores. La masa fundida residual de bisulfato de amonio obtenida es hecha pasar a continuación a la reacción de acidificación en la que está presente una mezcla de reacción que, en una

3.12.68



realización preferida, consiste esencialmente en fosfato mineral y ácido nítrico. Para la práctica normal de este invento, no es necesaria descomposición completa (es decir de 100%) de sulfato de amonio en bisulfato de amonio y amoniaco, ya que mezclas de bisulfato de amonio y de sulfato de amonio no descompuesto pueden ser recirculadas al reactor de acidificación sin ningún efecto perjudicial. De manera ideal, la cantidad de sulfato añadido como bisulfato de amonio y sulfato de amonio a la reacción de acidificación es la cantidad estequiométrica necesaria para precipitar la totalidad del calcio en el fosfato mineral en la forma de sulfato de calcio. Como cuestión práctica, sin embargo, las cantidades utilizadas en realidad son las requeridas para precipitar más de aproximadamente 95% del calcio presente, que son preferiblemente aproximadamente 100 a 106%, y lo más preferiblemente aproximadamente 103% de las exigencias estequiométricas de sulfato de calcio.

La etapa de acidificación se conduce normalmente en equipos convencionales de acidificación con ácido nítrico y utiliza, como alimentación: (1) un manantial de fósforo, preferiblemente fosfato mineral, tal como fosfato mineral de Florida, que está compuesto principalmente por fosfato de calcio, que tiene un contenido de  $P_2O_5$  de aproximadamente 28 a 35%; sin embargo, cualquier otro manantial de fosfato, que esté disponible en cantidades apropiadas, puede ser utilizado en este invento. Manantiales de fosfato comerciales típicos incluyen los mencionados en la página 99 de "Superphosphate. Its History, Chemistry, and Manufacture" - un volumen publicado en diciembre de



1964 por el Departamento de Agricultura de los Estados Unidos. En general, manantiales de fosfato apropiados incluyen los conocidos normalmente en el ramo por sus nombres geográficos, a saber, por ejemplo "Carolina", "Oeste" 5 "Marruecos", "Kola" (U.R.S.S.) etc. Estos incluyen fosfatos minerales. Preferiblemente, sin embargo, el manantial de fosfato utilizado tiene un contenido de  $P_2O_5$  de al menos aproximadamente 28%, aunque se pueden utilizar en la práctica de este invento otros manantiales de menor contenido 10 de  $P_2O_5$ . (2) Acido nítrico, en su forma usual comercialmente disponible, que consiste en 40 a 70% en peso de ácido nítrico, siendo el resto agua; y, tal como se menciona anteriormente, (3) bisulfato de amonio, utilizado en forma 15 cristalina, en la forma de una masa fundida, o en forma de una suspensión o solución acuosa, y obtenido preferiblemente, tal como se menciona, de la descomposición de sulfato de amonio. Alternativamente, la masa fundida, suspensión o 20 solución de bisulfato de amonio puede contener pequeñas cantidades de sulfato de amonio no descompuesto.

En una realización preferida, se utilizan aproximadamente 265 kg de bisulfato de amonio aproximadamente por cada 100 kg de  $P_2O_5$  (en forma de fosfato mineral). La cantidad de ácido nítrico utilizado es variable, dependiendo del grado deseado de  $N/P_2O_5$  del fertilizante de nitro fosfato final; y se puede añadir agua en cualquier cantidad 25 apropiada para mantener la fluidez de la suspensión de mezcla de reacción resultante.

La temperatura a la que se conduce la acidificación oscila desde aproximadamente 43°C hasta aproximadamente 30 82°C, preferiblemente desde aproximadamente 60 hasta aproxi-



14 D

madamente 71°C. No se requiere manantial de calor externo ya que es suficiente el calor de reacción autógeno. Similarmen-  
 5 te, se puede añadir bisulfato de amonio fundido caliente al reactor de acidificación sin afectar a la reacción.

Tal y como se describe anteriormente, la temperatura y el contenido de agua del medio de reacción pueden ser variados ambos pero, en la práctica real, el sistema es  
 10 mantenido en los valores de temperatura y de contenido de agua que provocan la precipitación de cristales de sulfato de calcio susceptibles de ser filtrados con facilidad. Dichos cristales pueden consistir en una cualquiera de las diversas formas de sulfato de calcio, es decir las formas de anhídrido, hemihidrato o dihidrato.

La sucesión de añadir ácido nítrico, bisulfato de amonio y fosfato mineral al reactor de acidificación puede ser hecha variar y se considera que todos estos cambios de sucesión entran dentro del alcance de este invento. Asi, ácido nítrico y fosfato mineral pueden ser hechos  
 20 reaccionar en primer lugar con posterior adición de bisulfato de amonio; o se pueden añadir simultáneamente ácido nítrico y bisulfato de amonio junto con fosfato mineral para formar la mezcla de acidificación; o se puede hacer reaccionar bisulfato de amonio con fosfato mineral con la  
 25 posterior adición de ácido nítrico. Entre las tres anteriores posibilidades, se prefiere la primera, ya que disminuye la posibilidad de "cegar" con sulfato de calcio las partículas no reaccionadas de fosfato mineral. Por "cegado" se entiende una cubrición con sulfato de calcio formado durante la reacción sobre la superficie de material de par-  
 30

3.12.68



tida que no ha reaccionado, lo cual impide reacción ulterior de dicho material.

Después de completarse la acidificación, la mezcla de reacción es filtrada, tal como se muestra en "filtración I" en la figura 1, y se elimina sulfato de calcio sólido desde ella. La filtración se efectúa en filtros convencionales, tales como bandejas oscilantes Prayon o filtros de mesa Dorr-Oliver, etc., a temperaturas de filtración de aproximadamente 32 a aproximadamente 65°C.

Tal como es bien conocido y practicado en la producción de ácido fosfórico de procedimiento húmedo por la reacción de fosfato mineral y ácido sulfúrico para formar ácido fosfórico y sulfato de calcio, el sulfato de calcio separado puede ser lavado con agua y productos filtrados diluidos con el fin de eliminar la mayor cantidad posible de cantidades de  $P_2O_5$  desde el precipitado. Una porción de cualesquiera de los filtrados puede también ser recirculada de vuelta al reactor de acidificación con ácido nítrico-bisulfato de amonio y fosfato mineral.

El sulfato de calcio eliminado de esta manera durante el curso de la filtración es convertido en carbonato de calcio y sulfato de amonio por reacción con amoníaco y  $CO_2$ . Esto se efectúa preferiblemente produciendo una suspensión acuosa del sulfato de calcio sólido que ha sido separado desde la mezcla de reacción y añadiendo a esto suficiente cantidad de amoníaco y  $CO_2$ , en la forma de una concentración de carbonato de amonio que es de aproximadamente 10 a 20% en peso de la mezcla de conversión de yeso. Alternativamente, los reaccionantes de amoníaco y  $CO_2$  pueden ser añadidos en la forma de soluciones de bicarbonato



34

de amonio o de carbamato de amonio. Cuando se utiliza la solución de carbonato de amonio como manantial de  $\text{NH}_3$  y  $\text{CO}_2$ , esta es añadida en pequeño exceso, preferiblemente un exceso hasta de 20%, con relación a las exigencias estequiométricas para la reacción. Traducido a kilogramos, esto significa que se añaden aproximadamente 55 a aproximadamente 67 kg de carbonato de amonio, sobre una base seca, por cada 100 kg de yeso ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). La reacción se conduce a temperaturas que oscilan entre aproximadamente  $38^\circ\text{C}$  y aproximadamente  $82^\circ\text{C}$ .

Después de conversión en carbonato de calcio, el carbonato de calcio es retirado como un sólido, por filtración, tal como la etapa de filtración mostrada en "filtración II" en la figura 1, con filtros convencionales, tales como se describen anteriormente, utilizando temperaturas de filtración desde aproximadamente  $49^\circ\text{C}$  hasta aproximadamente  $82^\circ\text{C}$ .

El líquido flotante que ha sido separado de la primera filtración, desde el que se eliminó sulfato de calcio en forma de un sólido, contiene iones amonio, iones nitrato, iones  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  y iones hidrógeno. A este líquido flotante, se añade amoníaco en un aparato convencional, por ejemplo en un aparato granulador y de tratamiento con amoníaco, etc., y el producto fertilizante de nitrofosfato final es recuperado desde éste en la forma de un fertilizante mixto de nitrato de amonio y fosfato de amonio. Preferiblemente, el tratamiento con amoníaco se lleva a cabo inyectando un manantial de amoníaco por debajo de un lecho de partículas sólidas separadas de fertilizante a una temperatura entre aproximadamente  $71$  y  $93^\circ\text{C}$  en un



tambor rotativo, consistiendo el lecho en producto recirculado de tamaño insuficiente dentro del que se pulveriza el anterior líquido flotante. Alternativamente este líquido flotante puede ser neutralizado parcialmente con amoníaco en un neutralizador previo. Alternativamente, el tratamiento con amoníaco se puede llevar a cabo en un reactor convencional y la solución resultante de nitrato de amonio y fosfato de amonio puede ser concentrada y granulada o no dulzificada en una torre de granulación.

5  
10 El invento es ilustrado adicionalmente por los siguientes ejemplos, pero se ha de sobreentender que estos no deberán ser considerados como limitativos del invento de ninguna manera.

15 En cada uno de los siguientes ejemplos 1 a 4, se añadieron 100 gramos de  $P_2O_5$ , en la forma de  $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$ , a un reactor convencional juntamente con 265 g de bisulfato de amonio de calidad de reaccionante. Cantidades variables, especificadas en la Tabla I, de ácido nítrico al 70% fueron añadidas al reactor y las respectivas mezclas de reacción fueron agitadas durante aproximadamente una hora a  
20 65°C. Después de este periodo de tiempo, las suspensiones resultantes fueron filtradas, y el producto filtrado fué neutralizado a un pH de aproximadamente 7,0 con hidróxido de amonio y fué evaporado hasta sequedad, para rendir un  
25 producto sólido que después fué analizado en cuanto a los porcentajes de N y de  $P_2O_5$ .

Los datos y resultados obtenidos para estos ejemplos están incluídos en la Tabla I.



14

TABLA I

Ejem- plo Nº	Peso de $\text{NH}_4\text{HSO}_4$	Peso de $\text{P}_2\text{O}_5$ ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ )	Peso de $\text{HNO}_3$ (100%)	Producto sólido final	
				%N	% $\text{P}_2\text{O}_5$
1	265 g.	100 g.	292 g.	28	14
2	265 g.	100 g.	219 g.	26	19
3	265 g.	100 g.	146 g.	22	24
4	265 g.	100 g.	73 g.	19	32

En los ejemplos anteriores, la recuperación de  $\text{P}_2\text{O}_5$  desde la materia prima de fosfato mineral en la forma de  $\text{P}_2\text{O}_5$  completamente soluble en agua en el producto final, oscilaba entre 99,5% y 95,0%.

Ejemplo 5.- (Procedimiento de la técnica anterior utilizando  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  como recirculación)

Con el fin de comparar los procedimientos convencionales de la técnica anterior actualmente practicados, con el presente procedimiento, previamente ilustrado en los Ejemplos 1 a 4, se siguió el mismo procedimiento que se describe en los ejemplos 1 a 4 excepto el hecho de que, como la cantidad de ácido nítrico que se debe utilizar en la acidificación es fija, se utilizó esta cantidad.

En este ejemplo, se hicieron reaccionar 292 g de ácido nítrico, 100 g de  $\text{P}_2\text{O}_5$  en la forma de  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ , y 304 g de  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  y la suspensión resultante obtenida fué tratada adicionalmente de la misma manera que se describió anteriormente en los Ejemplos 1 a 4.

El producto sólido final obtenido, cuando fué analizado en cuanto a porcentajes de N y  $\text{P}_2\text{O}_5$ , se encontró que comprendía 28% de N y 14% de  $\text{P}_2\text{O}_5$ , y por lo tanto tenía una



proporción de  $N/P_2O_5$  de 2:1. Aunque se pueden obtener  
 mayores proporciones de  $N/P_2O_5$  añadiendo ácido nítrico  
 en exceso, no se pueden producir 25 grados menores de  
 $N/P_2O_5$  de acuerdo con este método.

5            Ejemplo 6.- (Acidificación con bisulfato de amonio)

En este ejemplo, se emplea el mismo procedimiento  
 utilizado en los ejemplos 1 a 5, con la excepción de que  
 no se utiliza ácido nítrico como acidificante. En lugar  
 de ello, 100 g de  $P_2O_5$ , en la forma de  $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$  son  
 10 acidificados con 265 g de  $NH_4HSO_4$  para rendir un produc-  
 to sólido final que tiene, por análisis, 15% de N y 47%  
 de  $P_2O_5$ . Sin embargo, cuando se efectúa esta reacción,  
 solo se recupera 63% del  $P_2O_5$  presente en el  $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$   
 en el producto soluble en agua final. Utilizando  $NH_4HSO_4$   
 15 como el único agente acidificante, es posible solamente  
 un grado de  $N/P_2O_5$ , incluso si se recircula el bisulfato  
 de amonio, a causa de que el producto debe consistir en  
 una mezcla de fosfatos de monoamonio y de diamonio como  
 sus componentes principales. Si hay poca cantidad o nada  
 20 de fosfato de monoamónio presente el grado producido es  
 18-46-0.

Aunque el procedimiento mejorado para la prepara-  
 ción de fertilizantes de nitrofosfato ha sido discutido  
 esencialmente hasta ahora en términos de sus realizacio-  
 25 nes más preferidas, se dispone de realizaciones alterna-  
 tivas y estas pueden ser practicadas en una manera consi-  
 derada por este invento. Por ejemplo, la acidificación  
 con ácido nítrico y bisulfato de amonio, tal como se dis-  
 cute anteriormente, ha sido descrita en términos de un  
 30 manantial interiormente desarrollado de bisulfato de amo-



11010.  
nio. Sin embargo, se puede utilizar un manantial externo  
de bisulfato de amonio, obtenido directamente o indirectamente tal como, por ejemplo, cuando se deriva de la descomposición de un manantial externo de sulfato de amonio  
5 tal como una solución de sulfato de amonio.

Por ejemplo, un manantial externo de bisulfato de amonio puede ser añadido al reactor de acidificación mostrado en la figura 1; esto excluye la necesidad de las siguientes etapas de la figura 1: Conversión de yeso; filtración II, y la etapa de descomposición.  
10

Alternativamente, el manantial externo de sulfato de amonio, tal como el obtenido como subproducto en la producción de caprolactama, puede ser añadido directamente al aparato de descomposición mostrado en la figura 1; esto excluye la necesidad de las etapas de conversión de yeso y de filtración II mostradas en la figura 1.  
15

Todavía otro método alternativo consiste en la adición de un manantial externo de yeso al aparato convertidor de yeso.

20 Las alternativas antes discutidas proporcionan, entre otras cosas, medios simples de iniciar el trabajo de este invento en una instalación convencional. Así, un manantial inicial externo de yeso añadido al convertidor de yeso proporcionará el sulfato de amonio requerido y por lo tanto el bisulfato de amonio requerido para  
25 acidificar fosfato mineral, proporcionando de esta manera un manantial interno de yeso. Es evidente que también se podría utilizar un manantial externo de sulfato de amonio o de bisulfato de amonio para lograr la iniciación.  
30 Otro método de iniciación que puede utilizarse es la aci-



dificación inicial de fosfato mineral con un manantial externo de ácido sulfúrico, que produce el yeso requerido para el convertidor.

5 Todas las precedentes realizaciones alternativas son menos preferidas en general que la realización preferida de este invento, en el que el bisulfato de amonio es generado interiormente, ya que las realizaciones alternativas, debido a su necesidad de un manantial externo de bisulfato de amonio, implican un costo aumentado de materia prima no  
10 requerido por el presente procedimiento.

Aunque las realizaciones preferidas de este invento han sido discutidas anteriormente en términos de producción de fertilizante de nitrofosfato, entra dentro del alcance y consideración de este invento incorporar otros nutrientes  
15 fertilizantes en el producto fertilizante final obtenido para proporcionar un fertilizante más completo. Dichos nutrientes adicionales tales como, por ejemplo, KCl,  $K_2SO_4$ ,  $KNO_3$ , urea, polifosfatos tratados con amoníaco, diversos micronutrientes tales como compuestos que contienen zinc, boro, manganeso, cobre, hierro y molibdeno, etc,  
20 pueden ser incorporados en la etapa de acabado del presente procedimiento o en la etapa de acidificación de mineral. Los compuestos que contienen nutrientes antes citados son solamente una enumeración parcial del número y de los tipos  
25 de nutrientes que se pueden incorporar en el producto fertilizante final de este invento. Otros nutrientes útiles, además de los antes indicados, están contenidos en "Dictionary of Plant Foods" publicado por Farm Chemicals, Meister Publishing Co. Willoughby, Ohio, 1963.

30 Similarmente, entra dentro del alcance de este invento



añadir ácidos suplementarios tales como ácido sulfúrico y/o ácido fosfórico a la etapa de acidificación en que se utiliza una mezcla de ácido nítrico y bisulfato de amonio para acidificar fosfato mineral, aunque dicha utilización hace al procedimiento dependiente de un suministro de azufre como materia prima. Además, es manifiesto a partir de las descripciones anteriores que se puede producir fosfato de diamonio (es decir, '18-46-0) dentro del marco de este invento con mayores eficacias que las mostradas en el Ejemplo 6, es decir por ejemplo añadiendo ácido sulfúrico a la reacción de bisulfato de amonio y fosfato mineral. También es manifiesto que se pueden formar productos de fosfato de diamonio y sulfato de amonio dentro del alcance de este invento haciendo reaccionar fosfato mineral con un exceso de bisulfato de amonio. También es manifiesto que se pueden formar productos de fosfato de diamonio y nitrato de amonio con proporciones de  $N/P_2O_5$  mayores que 2:1, dentro del alcance de este invento, haciendo reaccionar fosfato mineral con las cantidades de bisulfato de amonio necesarias para precipitar la totalidad del calcio en forma de sulfato de calcio, en la presencia de grandes excesos de ácido nítrico.

Finalmente, entra dentro del alcance de este invento añadir un manantial externo de yeso, tal como yeso fosforado subproducto procedente de una instalación de ácido fosfórico de procedimiento húmedo, al manantial interno de yeso, y convertir la mezcla en sulfato de amonio tal como se muestra en la figura 1. El sulfato de amonio en exceso con relación al requerido para la descomposición en bisulfato de amonio puede ser eliminado a continuación



como un subproducto valioso. Es manifiesto que se puede utilizar cualquier proporción de dichos manantiales externos e internos de yeso sin cambiar la finalidad de este invento.

5            Los siguientes ejemplos, ejemplos 7 a 30, están dados para demostrar la flexibilidad permitida dentro de este procedimiento por las realizaciones antes mencionadas y por otras. En cada ejemplo, 25,0 g de Mineral de Florida triturado (que contenía 34,3% de  $P_2O_5$ , 34,2% de calcio, 10 y 4,04% de fluor, en peso) fueron hechos reaccionar durante 6 horas en una reacción acuosa a  $712C$ , con las cantidades indicadas de ácido nítrico, bisulfato de amonio, sulfato de amonio, ácido sulfúrico, o ácido fosfórico. Las sus-  
15 las fracciones del  $P_2O_5$  total cargado a los ensayos que fueron hechas solubles. Estas fracciones están citadas a continuación en la Tabla II como % de conversión de  $P_2O_5$ . Aunque las conversiones indicadas en la Tabla II se obtuvieron con procedimientos de laboratorio, se ha de espe-  
20 rar que se pueden obtener mayores conversiones utilizando condiciones de macro-instalación o a gran escala.

25

T A B L A II

Ejemplo	g. de mine- ral de Flo- rida	g. de HNO <sub>3</sub> 70%	al	g. de NH <sub>4</sub> HSO <sub>4</sub>	g. de (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	g. de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> al 96%	g. de H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> al 85%	% estequiométrico de sulfato con centrado para CaSO <sub>4</sub>	% de con- versión de P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
7	25,0	14,4		24,8	0	0	0	101	80
8	25,0	14,4		25,05	0	0	0	102	84
9	25,0	14,4		25,18	0	0	0	102,5	86
10	25,0	14,4		25,3	0	0	0	103	91
11	25,0	14,4		25,42	0	0	0	103,5	85
12	25,0	14,4		25,55	0	0	0	104	87
13	25,0	14,4		25,8	0	0	0	105	86
14	25,0	14,4		26,3	0	0	0	107	82
15	25,0	14,4		26,8	0	0	0	109	83
16	25,0	15,4		24,0	1,46	0	0	103	90
17	25,0	16,3		22,8	2,9	0	0	103	90
18	25,0	17,3		21,5	4,36	0	0	103	90
19	25,0	0		25,3	0	0	0	103	63
20	25,0	0		19,0	0	5,5	0	103	74
21	25,0	0		12,65	0	11,0	0	103	85
22	25,0	1,9		25,3	0	0	0	103	67
23	25,0	1,9		25,3	0	0	6,2	103	70
24	25,0	1,9		25,3	0	0	9,2	103	86
25	25,0	1,9		25,3	0	0	12,4	103	90
26	25,0	0		49,6	0	0	0	103	92
27	25,0	14,4		25,3	0	0	0	103	82
28	25,0	14,4		25,3	0	0	0	103	82
29	25,0	14,4		25,3	0	0	0	103	82
30	200,0	115,2		208,0	0	0	0	103	90





Los Ejemplos 7 a 15 muestran que se obtienen conversiones óptimas cuando el contenido de sulfato en la mezcla de reacción es aproximadamente 103% de las exigencias estequiométricas de  $\text{CaSO}_4$ . Los Ejemplos 16 a 18 muestran que con concentraciones iguales de protón y de sulfato, se obtienen conversiones iguales incluso aunque se añada a la mezcla de acidificación algo de sulfato de amonio no descompuesto. Las conversiones aumentadas, obtenidas cuando se utiliza  $\text{H}_2\text{SO}_4$  suplementario, están mostradas en los Ejemplos 19 a 21 y, cuando se añade  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , en los Ejemplos 22 a 26. El Ejemplo 27 muestra la conversión obtenida cuando se utiliza  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  en exceso para acidificar fosfato mineral con el fin de formar fertilizantes de fosfato de amonio y sulfato de amonio. En los Ejemplos 28 y 29, los ensayos se realizaron de manera similar a los 7 a 27, con las excepciones de que en el Ejemplo 28 el fosfato mineral fue hecho reaccionar con ácido nítrico durante 2 horas antes de la adición de la cantidad indicada de  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  y en el Ejemplo 29, el fosfato mineral fue hecho reaccionar con el  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  durante 2 horas antes de la adición de la cantidad indicada de ácido nítrico. Los resultados muestran que la previa adición de ácido nítrico y la adición secundaria subsiguiente de bisulfato de amonio es el método preferido de acidificación. En el Ejemplo 30, el  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  fue añadido al medio de reacción de ácido nítrico y fosfato mineral en la forma de sulfato de amonio fundido. Los resultados muestran que este método de reacción no disminuye la conversión de  $\text{P}_2\text{O}_5$  con relación a los otros métodos.



Ejemplo 31.4 Métodos alternativos de "conversión de yeso" y de conversión de sulfato de amonio.

En el ejemplo 31, la conversión de sulfato de calcio (obtenido en el procedimiento de acidificación) en solución de sulfato de amonio se realiza por reacción con amoníaco y dióxido de carbono. El yeso es tratado con una solución acuosa de carbonato de amonio y bicarbonato de amonio a una temperatura de 38°C durante 3 horas. Se utilizan un exceso de 15% de amoníaco y un exceso de 25% de dióxido de carbono. Al final del periodo de reacción de 3 horas, se efectúa la filtración de la suspensión resultante. El análisis de la solución producida de sulfato de amonio muestra que el 98% del sulfato de calcio es convertido en sulfato de amonio. La solución formada de sulfato de amonio es evaporada hasta sequedad y es añadida a bisulfato de amonio fundido mantenido a 399°C de manera que la concentración inicial de sulfato de amonio sea de 30% en peso. Se hace borbotear suavemente gas nitrógeno a través del medio de reacción. Después de un tiempo de reacción de 10 minutos, la mezcla de reacción fundida es retirada del reactor. El análisis indica que el 90% del sulfato de amonio cargado al medio de reacción es convertido en bisulfato de amonio, formando un medio de reacción final que consiste en 30% de sulfato de amonio y 97% de bisulfato de amonio. Este material que contiene bisulfato de amonio, si se utiliza en lugar del bisulfato de amonio utilizado en el Ejemplo 16 de la Tabla II, daría los mismos resultados en términos del porcentaje de  $P_2O_5$  convertido en formas utilizables.



14

Ejemplo 32.- El procedimiento de tres etapas preferido de este invento.

En este ejemplo, se simula un procedimiento continuo en una escala de instalación experimental pequeña.

5 Refiriéndose a la figura 1, se alimentan 214 kg por hora de un manantial externo de  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  al reactor de conversión de yeso a  $65^\circ\text{C}$ , juntamente con 60 kg por hora de  $\text{NH}_3$  y 75 kg por hora de  $\text{CO}_2$ . La filtración de la suspensión resultante (filtración II en la figura 1) separa

10 149 kg por hora de  $\text{CaCO}_3$  sólido desde la suspensión. El filtrado procedente de la filtración es alimentado en un caudal de 195 kg por hora de  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , sobre una base seca, al aparato de descomposición de sulfato de amonio, produciendo amoniaco con un caudal de 25 kg por hora y

15 bisulfato de amonio con un caudal de 170 kg por hora. A continuación, el bisulfato de amonio es alimentado con un caudal de 170 kg por hora en el reactor de acidificación juntamente con ácido nítrico con un caudal de 99 kg por hora (sobre base de  $\text{HNO}_3$  al 100%) y 166 kg por hora

20 de fosfato mineral. Se añade suficiente cantidad de agua con un caudal que mantiene una concentración global de agua libre de 28% y la temperatura del medio de acidificación es mantenida a  $71^\circ\text{C}$ . La suspensión procedente del reactor de acidificación es filtrada (filtración I en la

25 figura 1), rindiendo 202 kg por hora de  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Esta cantidad es utilizada a continuación para reemplazar una cantidad igual del manantial externo de  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  cuando el procedimiento se realiza sobre una base de estado continuo. El filtrado procedente de la filtración 1 es

30 neutralizado con amoniaco con un caudal de 34 kg por hora

14 DIC



en la etapa de acabado para rendir un producto de N-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-K<sub>2</sub>O 24-24-0 con un caudal de 210 kg por hora.

Esta solicitud que corresponde a la presentada en Los Estados Unidos de América el 30 de Noviembre de 1967, bajo el Núm. 686.977 y el 23 de Agosto de 1968, bajo el Núm. 754.902, 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:

1º.- Un procedimiento para la preparación de fertilizantes de nitrofosfato con diferentes proporciones de N/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> en que un manantial de fósforo que comprende calcio es mezclado con un material ácido capaz de proporcionar protones, dicho calcio es eliminado de la mezcla de reacción en forma de una sal, la mezcla de reacción resultante desde la que ha sido eliminada dicha sal de calcio es tratada con amoníaco, y el producto tratado con amoníaco es recuperado, caracterizado por mezclar un material que contiene bisulfato, seleccionado del grupo que consiste en bisulfato de potasio, bisulfato de amonio y sus mezclas con sulfato de amonio, con dicho manantial de fósforo y con dicho material ácido.

3.12.68



140

2º.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 en que el material que contiene bisulfato comprende bisulfato de amonio.

5 3º.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, caracterizado por eliminar dicho calcio, en forma de un material que contiene sulfato de calcio, desde dicha mezcla de reacción, y convertir el material que contiene sulfato de calcio en un subproducto que comprende carbonato de calcio y sulfato de amonio.

10 4º.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 3, en que el material ácido está seleccionado del grupo que consiste en ácidos inorgánicos y mezclas de ácidos inorgánicos.

15 5º.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4, en que dicho manantial de fosforo que contiene calcio es hecho reaccionar con un material de ácido inorgánico que comprende ácido nítrico y un material que contiene bisulfato de amonio, estando presente dicho material que contiene bisulfato de amonio en una cantidad suficiente  
20 para precipitar sustancialmente la totalidad del calcio del manantial de fósforo en forma de un producto de sulfato de calcio.

25 6º.- Un procedimiento continuo de acuerdo con la reivindicación 5 que comprende además eliminar carbonato de calcio desde la mezcla subproducto y convertir el sulfato de amonio remanente en un material que contiene bisulfato de amonio.

30 7º.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6 en que el material que contiene bisulfato de amonio es recirculado a la etapa en que dicho manantial de fósforo



es mezclado con dicho material ácido.

8º.- Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 2 a 7, en que el manantial de fósforo es fosfato mineral.

5 9º.- Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 2 a 7 en que dicho mezclado se efectúa a temperaturas entre aproximadamente 43ºC y aproximadamente 32ºC.

10 10º.- Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 2 ó 3, en que dicho material que contiene bisulfato de amonio se deriva de la descomposición controlada de un material acuoso que contiene sulfato de amonio.

15 11º.- Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 2 a 10 en que se utiliza un ácido seleccionado del grupo que consiste en ácido sulfúrico, ácido fosfórico y sus mezclas, además de ácido nítrico, en la acidificación del manantial de fósforo que contiene calcio.

20 12º.- Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 3 a 11, en que el material que contiene sulfato de calcio es convertido en la mezcla subproducto por reacción con una solución de carbonato de amonio.

25 13º.- Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 3 a 11, en que el material que contiene sulfato de calcio es convertido en la mezcla subproducto haciendo pasar gas amoníaco y dióxido de carbono gaseoso a través de una suspensión acuosa que contiene sulfato de calcio.

30 14º.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6 en que la conversión del sulfato de amonio se efectúa poniéndolo en contacto con bisulfato de amonio fundido.



- 5 15º.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6 en que la conversión del sulfato de amonio se efectúa por descomposición térmica del mismo.
- 10 16º.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6 que comprende añadir a la mezcla de reacción resultante, que queda después de la eliminación de sulfato de calcio, al menos un material nutriente agrícola.
- 15 17º.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 16 en que dicho material nutriente está seleccionado del grupo que consiste en cloruro de potasio, sulfato de potasio, nitrato de potasio, urea, polifosfatos tratados con amoníaco, y sus mezclas.
- 20 18º.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6 en que la recuperación del producto fertilizante de nitrofosfato resultante se efectúa por medio de granulación de una masa fundida concentrada de fertilizante de nitrofosfato.
- 25 19º.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6 en que la recuperación del producto fertilizante de nitrofosfato resultante se efectúa por medio de granulación de una solución o de una masa fundida concentrada de fertilizante de nitrofosfato.
- 30 20º.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, caracterizado por hacer reaccionar un manantial de fósforo que contiene calcio con ácido nítrico y con un material de bisulfato de amonio derivado de la descomposición de un material acuoso que contiene sulfato de amonio, estando presente dicho bisulfato de amonio en una cantidad suficiente para precipitar sustancialmente todo el calcio en el manantial de fósforo en forma de

14 D



5 sulfato de calcio; eliminar el producto de sulfato de calcio desde la mezcla de reacción y convertirlo en una mezcla subproducto que comprende carbonato de calcio y sulfato de amonio; eliminar carbonato de calcio desde dicha mezcla subproducto; e introducir la mezcla residual en dicho material acuoso que contiene sulfato de amonio.

21<sup>a</sup>.- Un procedimiento para la preparación de fertilizantes de nitrofosfato.

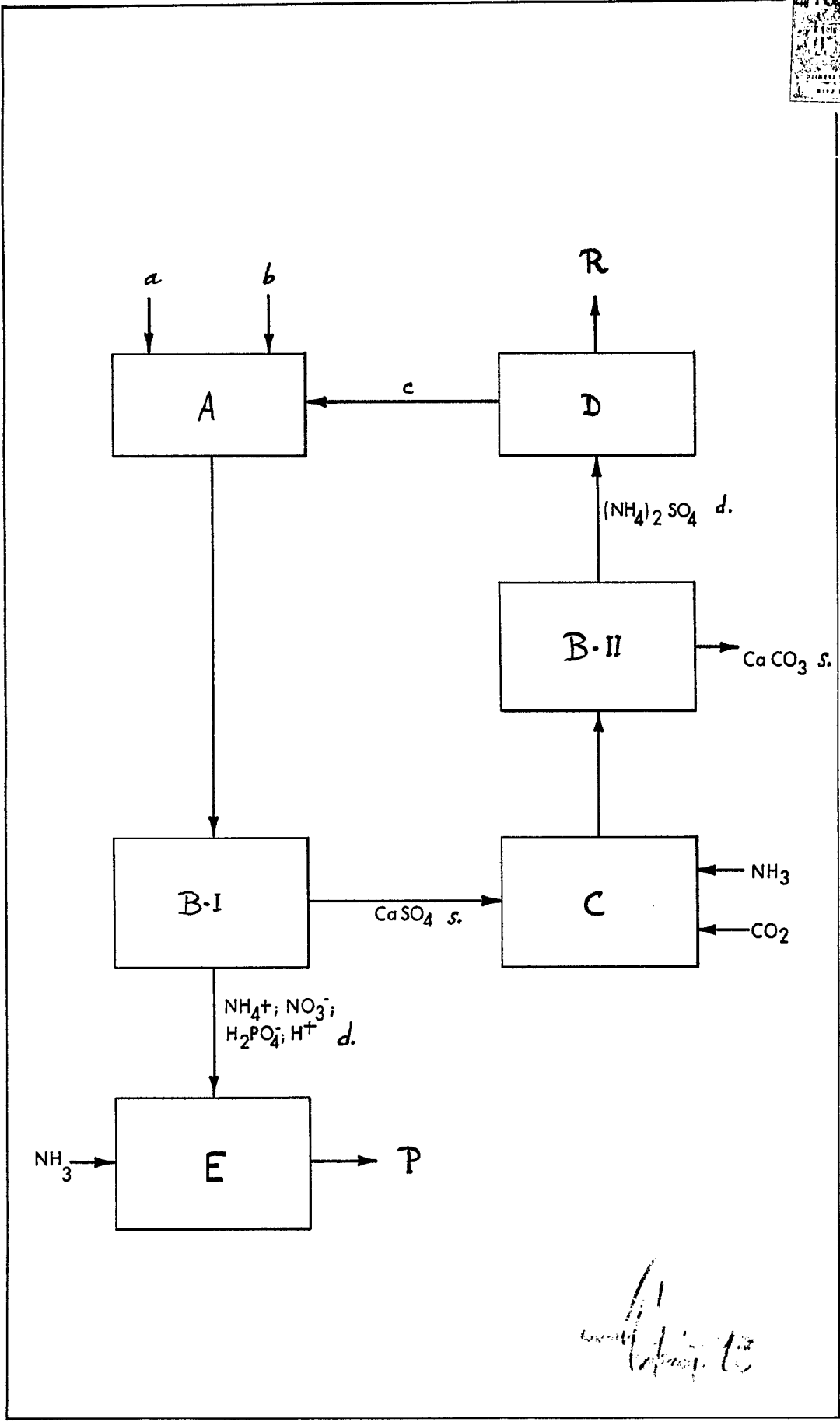
10 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en el dibujo que se acompaña y con los fines que se han especificado.

Esta memoria consta de treinta y siete hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 14 DIC. 1968

P.A.

Alberto de Elzabern  
Per Poder.  
*[Handwritten signature]*



*Handwritten signature or initials at the bottom right of the diagram.*