

Int. Cl.^a C05B 7/00, C05G 1/06, 5/00

27



Cas A.1738

417304

Int. Cl.^a C05G

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

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE FERTILIZANTES LIQUIDOS EN SUSPENSION", a favor de la firma italiana MONTECATINI EDISON S.p.A., residente en MILAN (Italia)

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

El presente invento se refiere a un procedimiento para la preparación de fertilizantes líquidos. Mas concretamente se refiere a un procedimiento para producir fertilizantes líquidos en suspensión conteniendo fosfatos amónicos, a partir de amoníaco y ácido fosfórico obtenido por vía húmeda.

5.

Los fertilizantes líquidos en suspensión están constituidos por soluciones acuosas saturadas de sustancias fertilizantes conteniendo en suspensión pequeños cristales de dichas sustancias. Estas suspensiones ofrecen ventajas considerables en comparación con los

10.

BAD ORIGINAL



417304

27

Por consiguiente, un buen fertilizante líquido en suspensión debe poseer características de almacenamiento satisfactorias, o sea, debe poseer una baja velocidad de sedimentación, así como una baja

5. de crecimiento de los cristales y debe presentar una baja viscosidad con el fin de facilitar tanto su manipulación como las operaciones de agitación periódica durante el almacenamiento. Además, es obvio que el contenido de elementos fertilizantes debe ser lo más elevado posible.
- 10.

Sin embargo, resulta muy difícil lograr de forma simultánea estos objetos, debido a que las diversas propiedades están con mucha frecuencia en contraste entre sí. En efecto, la velocidad de sedimentación puede hacerse más lenta aumentando la viscosidad del líquido, lo que se obtiene, por ejemplo, aumentando la cantidad de agente en suspensión o de los sólidos suspendidos. Por otra parte, el aumento de la cantidad de agente en suspensión incrementa el coste del producto, mientras que el aumento de la cantidad de sólidos suspendidos - por tanto el contenido de producto de elementos fertilizantes - favorece el crecimiento de los cristales.

- 15.
- 20.
25. En la preparación de suspensiones mediante la amonización del ácido fosfórico obtenido por vía húmeda surgen otras dificultades debido a las impurezas presentes en el ácido, cuyas impurezas precipitan durante la amonización. En efecto, sabido es que este ácido

417304



- contiene, por lo general, del 3% al 6% en peso de impurezas cuya naturaleza y cantidad varía según el tipo de fosforita utilizada y las características del procedimiento de producción. En el caso de un ataque de ácido sulfúrico las impurezas más frecuentes y abundantes son:
5. Fe_2O_3 , Al_2O_3 , MgO , $\text{SiF}_6^{=}$, F^- , Ca^{++} y $\text{SO}_4^{=}$. Durante la amonización estas impurezas precipitan en forma de partículas muy finas de consistencia gelatinosa conteniendo, particularmente, fosfatos de hierro magnesio y aluminio,
 10. fosfatos y sulfato de calcio, sílice y fluosilicatos de sodio y amonio. Estos precipitados forman, durante el almacenamiento de la suspensión, un gel que con notable frecuencia es difícil de romper y extraer de los recipientes.
 15. Debido a todos estos inconvenientes, las suspensiones de fosfato amónico a partir de ácido fosfórico obtenido por la vía húmeda se han realizado hasta ahora con un máximo contenido de sustancias fertilizantes, igual al 40% en peso, y hasta el presente no ha sido
 20. posible conservarlas por más de un mes, aproximadamente. Con el fin de obtener títulos más elevados y tiempos de almacenamientos superiores a un mes, resultó necesario purificar el ácido de partida o sustituirlo, por lo menos en parte, con ácido polifosfórico para mantener
 25. las impurezas en solución, por lo menos parcialmente, merced a la acción secuestradora de los iones polifosfóricos. Sin embargo, estas dos soluciones elevan considerablemente el coste de producción del fertilizante.



5. Así pues, un objeto de este invento consiste en proporcionar un método para la obtención de fertilizantes líquidos en suspensión a partir de amoníaco y ácido fosfórico obtenido por vía húmeda, fertilizantes éstos que deben combinar un elevado título de elementos fertilizantes, por ejemplo del 50% en peso de N y P_2O_5 y superior, con excelentes características de almacenamiento y propiedades de manipulación sin tener que recurrir a los recursos antes indicados.
10. Todavía otro objeto de este invento estriba en hacer posible la obtención de períodos de almacenamiento mucho más prolongados, por ejemplo, de 6 meses y más.
15. Todos estos objetos y todavía otros se obtienen con el procedimiento objeto de este invento según el cual los fertilizantes líquidos en suspensión se preparan a partir de amoníaco y ácido fosfórico por vía húmeda, mediante las siguientes etapas operativas:
20. 1ª) el ácido fosfórico se amoniza a temperaturas comprendidas entre 90° y 120°C con amoníaco gaseoso, hasta que se obtiene un pH comprendido entre 4 y 5;
- 2ª) se prosigue la amonización a una temperatura comprendida entre 90° y 120°C, con amoníaco gaseoso, hasta que se obtiene un pH comprendido entre 6 y 8;
25. 3ª) la suspensión de fosfato amónico así obtenida se enfría rápidamente a una temperatura comprendida entre 0° y 35°C. Durante el enfriamiento se adiciona un agente suspensor al tiempo que se mantiene agitada la suspensión.

417304

27



JUL. 1973

- Caso de operarse de forma discontinua, se adiciona el amoniaco gaseoso al ácido fosfórico con agitación, hasta que se alcanza el pH indicado. Caso de operarse de forma continua, se alimenta la fase liquida y el amoniaco a los reactores, equipados con agitadores, en una proporción tal que se mantengan los valores indicados del pH. De preferencia se opera en continuo en ambas etapas.
- 5.
- Se obtienen resultados particularmente satisfactorios cuando se utiliza en la primera etapa un pH comprendido entre 4,5 y 5, y entre 6,5 y 7 en la segunda etapa. En ambas etapas la temperatura puede variar entre 90°C y 120°C. De preferencia se opera a una temperatura comprendida entre 105° y la temperatura de ebullición de la solución, estando comprendida esta temperatura de ebullición, por lo general, entre 110° y 120°C. Por lo comun no es necesario alimentar calor desde el exterior para efectuar estas operaciones, en vista de la exotermicidad de la reacción.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- Por otra parte, el calor de la reacción permite evaporar considerablemente cantidades de agua, permitiendo por tanto obtener productos con un título total en N y P_2O_5 de, por ejemplo, 45% aproximadamente en peso, a partir de ácido fosfórico con un título de, por ejemplo, 30%, aproximadamente, de P_2O_5 , sin tener que recurrir a una concentración preventiva del ácido.

La primera operación de amonización puede llevarse a cabo, por ejemplo, en un período de tiempo de 30-90 minutos, y la segunda, por ejemplo, en 10-60 mi-

417304



nutos.

La lechada procedente de la segunda fase debe enfriarse a una temperatura comprendida entre 0 y 35°C, durante un tiempo que no exceda aproximadamente de 20 minutos.

5. De preferencia el enfriamiento es instantáneo y esto puede lograrse fácilmente alimentando de forma continua en un tercer reactor (reactor de acondicionamiento), enfriado de forma apropiada, la lechada procedente de la segunda fase y el agente suspensor. El enfriamiento
 10. del reactor puede lograrse con cualquier método conocido, por ejemplo, alimentando de forma continua parte de la suspensión del reactor a un refrigerador de agua y reciclando de forma continua la suspensión así enfriada al reactor.
 15. Cuando el enfriamiento no es instantáneo puede adicionarse el agente suspensor una vez enfriada la lechada a temperaturas comprendidas entre 60 y 70°C o inferiores.
 20. Durante el acondicionamiento de la lechada con el agente suspensor debe someterse la lechada a fuerte agitación; o sea, la agitación debe ser tal que asegura por ejemplo una velocidad periférica de, por lo menos, 0,55 m/seg. La definición de estas velocidades periféricas y los procedimientos prácticos para llevarlo a cabo se describe,
 25. por ejemplo, en "Mixing", publicado por la "Academic Press of New York", 1966, en la página 181. El acondicionamiento se efectúa, por ejemplo, durante 30-90 minutos.
- Los agentes suspensores pueden ser, por ejemplo, arcillas, más concretamente montmorillonitas y atapulgitas,

417304



- o geles de sílice o alúmina. Estos pueden utilizarse solos o mezclados entre sí. Por lo general se utilizan en cantidades de 1-3% en peso sobre el total de la suspensión adicionada y se añaden en estado sólido o
5. en forma de una suspensión acuosa preparada de antemano.

- La adición de otras sustancias fertilizantes, tales como NH_4NO_3 o urea (para aumentar el título de nitrógeno) o KCl (para obtener fertilizantes ternarios), se efectúa, por lo general, en estado frío, después o
10. contemporáneamente con el agente suspensor. Estas sustancias se adicionan en forma de cristales o gránulos, no superiores, por lo general, a 0,6 mm.

- El ácido fosfórico no precisa purificación alguna. Este puede provenir de cualquier tipo de ataque ácido de fosfóritas, por ejemplo; de un ataque con
15. H_2SO_4 , con H_2SO_4 y $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, con HNO_3 y $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ o K_2SO_4 , etc.

- Es interesante destacar que la elevada temperatura utilizada durante la amonización permite eliminar parte de las impurezas susceptibles de volatilizarse,
20. tales como F^- y SiO_2 , en forma de SiF_4 y HF. Por el contrario, las otras impurezas precipitan en forma altamente subdividida y no gelatinosa, y por consiguiente no producen inconvenientes durante el almacenamiento y la
25. manipulación.

Asimismo, los fosfatos amónicos precipitan en forma altamente subdividida y, por tanto, permanecen fácilmente en suspensión, no dando prácticamente lugar a fenómenos de crecimiento de los cristales durante el

417304



almacenamiento.

El ácido fosfórico puede introducirse en cualquier grado de concentración, por ejemplo con títulos de P_2O_5 de entre 20% y 60% en peso. El caso que se

5. desee obtener fosfatos amónicos en ausencia de otras sustancias fertilizantes, se prefiere utilizar un ácido con un 30-36% en peso de P_2O_5 . En caso de que se desee introducir otras sustancias fertilizantes se prefiere utilizar un título comprendido entre 20 y 30%.

10. Con el empleo de un ácido con una concentración superior al 36%, aproximadamente, es necesario enfriar la masa reaccional durante la amonización o diluir la masa con agua para evitar que el producto tenga un título demasiado alto y, por consiguiente,

15. muestre un contenido demasiado elevado de sólidos.

Con la variación de la concentración del ácido fosfórico de partida y el pH de la amonización de la segunda fase, es posible obtener fertilizantes binarios dotados de, por ejemplo, un título de 10-14

20. de N y 29,5-38 de P_2O_5 , con un título global de hasta 50 y superior.

Con la adición de nitrato amónico o urea, es posible obtener fertilizantes binarios con, por ejemplo, un título de 20-20, 15-30 o 24-12.

25. Con la adición de KCl, es posible obtener fertilizantes ternarios con, por ejemplo, un título de N- P_2O_5 - K_2O de 6-16-21, 5-13-25 o 4-10-27. Con la adición de KCl y NH_4NO_3 y/o urea, es posible obtener

417304

27



fertilizantes ternarios equilibrados con, por ejemplo, un título de 13-13-13. A estas formulaciones se les puede adicionar, asimismo, oligoelementos nutritivos y/o pesticidas.

5. Los fertilizantes en suspensión, obtenidos con el procedimiento de este invento, muestran sorprendentes características de estabilidad frente al almacenamiento: en caso de que cada 2-3 días se sometan los fertilizantes a agitación, durante cortos periodos, según los métodos utilizados para este tipo de fertilizantes, los productos muestran, al cabo de 4-6 meses de almacenamiento a la temperatura ambiente (entre 15° y 25°C) un crecimiento inapreciable de los cristales, al tiempo que su fluidez permanece casi inalterada, de lo que se deduce que pueden obtenerse almacenamientos mucho más prolongados, o sea, notablemente superiores a los periodos normales de almacenamientos (de 1 a 3 meses) de los productos comerciales.

10. Las suspensiones muestran, asimismo, buenas propiedades de almacenamiento a 0°C, y sobre todo con títulos bastante bajos. En efecto, aquellos que tienen un título elevado muestran cierto crecimiento de los cristales, pero se ha descubierto que estos cristales se autodisuelven nuevamente cuando las suspensiones retornan a la temperatura del ambiente.

15. Por consiguiente, los fertilizantes líquidos obtenidos con el procedimiento objeto de este invento ofrecen también la ventaja de permitir su almacenamiento sin problemas en todas las estaciones del año.



5. Su viscosidad a la temperatura ambiente está comprendida, por lo general, entre 50 y 250 centipoises, según sea la formulación, y ésta aumenta solo en forma inapreciable con el transcurso del tiempo, Cuando se almacena el producto a 0°C su viscosidad es casi el doble, si bien todavía permanece lo suficientemente baja como para no causar problemas de manipulación.

10. Por otra parte, cuando las suspensiones se llevan de nuevo de a la temperatura ambiente, se obtienen, sustancialmente, las mismas viscosidades que las de suspensiones almacenadas a la temperatura ambiente.

Los ejemplos que siguen se ofrecen para dar mayor claridad al concepto inventivo de este invento.

EJEMPLO 1

15. El ácido fosfórico de este ejemplo se obtuvo por ataque sulfúrico de fosforita, y mostró un título en P₂O₅ del 27% en peso. Su contenido porcentual en peso de impurezas es el siguiente:

20.	Fe	=	0,17%	en peso
	Mg	=	0,25%	" "
	Al	=	0,2%	" "
	SiO ₂	=	0,9%	" "
	F	=	1,9%	" "
	CaO	=	0,5%	" "
25.	SO ₄	=	1,0%	" "

Se alimentaron continuamente en un reactor de 2 litros 5.000 g/h de ácido fosfórico junto con 410 g/h de NH₃ gaseoso, manteniendo el reactor bajo agitación.

417304



El pH ascendió a 4,6 - 4,7; la temperatura estuvo comprendida entre 105° y 108°C.

5. La suspensión procedente del primer reactor se alimentó, junto con 180 g/h de NH₃, a un segundo reactor de 2 litros, mantenido bajo agitación.

El pH ascendió a 6,6-6,7, mientras que la temperatura quedó comprendida entre 105° y 108°C.

10. A continuación se pasó la lechada a un tercer recipiente de 2 litros mantenido a 20°-22°C y bajo intensa agitación. Se alimentó continuamente en este recipiente 95 g/h de atapulgita sólida, correspondiente al 2%, aproximadamente, en peso de la suspensión total adicionada. La atapulgita mostró una superficie activa de 210 m²/g. La agitación se efectuó por medio de un agitador de 4 paletas funcionando a una velocidad periférica de 0,55 m/seg.
- 15.

La suspensión condicionada tuvo un título de 10,3 en N y 29,4 en P₂O₅. A 23°C su densidad fue de 1,374 g/cc y su viscosidad ascendió a 42 centipoises.

20. A 0°C la viscosidad se elevó a 73 centipoises. Su valor pH resultó igual a 6,7.

25. Dos muestras de la suspensión se almacenaron a la temperatura ambiente, o sea a 15-25°C y a 0°C, respectivamente. Cada 2-3 días se sometieron a agitación durante unos 10 minutos según los métodos comunes.

Al cabo de 6 meses de almacenamiento y después de tres días a partir de la última operación de agitado el volumen del líquido límpido sobrenadante ascendió



al 5-10% del total, mientras que los cristales con un tamaño superior a 20 mallas (escala Tyler) estuvieron presentes en menos de 0,01% en peso en ambas suspensiones.

5. La apertura de 20 mallas corresponde a 0,833 mm, mientras que las toberas de pulverización para el pulverizado de la suspensión tienen, por lo general, un diámetro de 1,2 mm por lo menos.

10. Al cabo de 6 meses la viscosidad de la muestra almacenada a la temperatura ambiente fue de 55 centipoises, mientras que la viscosidad de la muestra almacenada a 0°C fue de 85 centipoises.

EJEMPLOS 2 a 5

15. Los ejemplos 2, 3 y 4 se refieren a la producción de fosfatos amónicos; el ejemplo 5 se refiere a la producción de un fertilizante ternario obtenido por la adición, en el tercer recipiente de reacción, de KCl con un título del 60% en K_2O y con un tamaño de partícula inferior a 0,6 mm.

20. Las principales condiciones operativas y las características de los productos obtenidos se recogen en la tabla que sigue. La concentración del H_3PO_4 de partida, obtenido todavía por el ataque sulfúrico de fosforita, es diferente para cada producto. La naturaleza de las impurezas y su contenido con respecto al P_2O_5 son similares a los del ejemplo 1.

25. Como un agente suspensor se ha utilizado la misma atalpigita del ejemplo 1.

Los procesos operativos que no se definen de forma concreta son los mismos que los del ejemplo 1.

= 1.3 =

417304

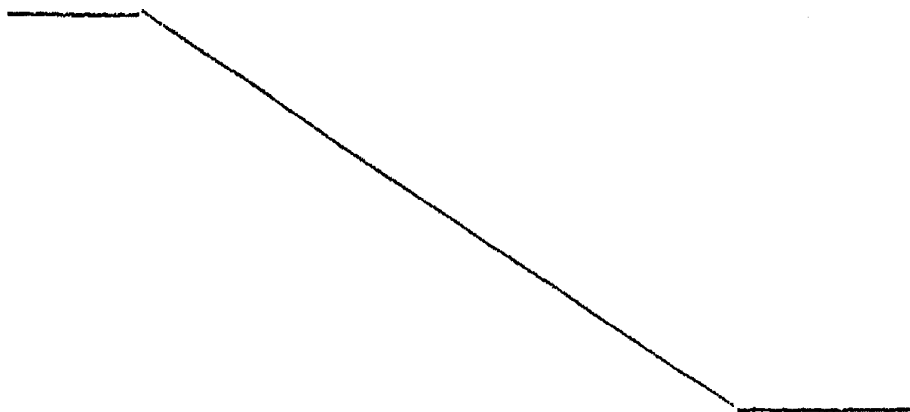
27 JUL



Según se desprende de la tabla adjunta, las características de almacenamiento de los 4 productos son excelentes.

Ej.	Condiciones reaccionales			H ₃ PO ₄ de partida; P ₂ O ₅ %	Agente de sus pensión % sobre el to- tal	Titulo en N y en P ₂ O ₅ (°)	
	Temperatura °C	pH 1ª etapa	pH 2ª etapa				
5.	2	108-112	4.6	6.8	30	2	11.9-32,6
	3	112-116	4.8	6.7	33	2	12.7-35.4
10.	4	116-120	4.7	6.6	35	2	13.6-37
	5	105-110	3.7	6.8	21	2	6-16-21

15. (°) y K₂O para el ejemplo 5
(°°) conduciendo de nuevo la suspensión a una temperatura de 23°C, la cantidad de cristales con un tamaño inferior a 20 mallas se vuelve inferior a 0,01%





EJ.	Características químico-físicas de la suspensión				Volumen del líquido límpido sobrenadante a temperatura ambiente		Cristales de dimensión > 20 mallas a la temperatura ambiente		Cristales de dimensión > 20 mallas a la temperatura de 0°C	
	Densidad de la suspensión a 23°C	pH	Viscosidad en centipoises		Duración del almacenamiento en días	%	Duración del almacenamiento en días	%	Duración del almacenamiento en días	%
			a 23°C	a 0°C						
2	1.411	6.8	70	146	120	3-5	120	< 0.01	21	< 0.01
3	1.432	6.7	161	355	120	2-3	120	< 0.01	35	4.96 ^(oo)
4	1.460	6.6	220	540	120	0-1	120	< 0.01	35	5.30 ^(oo)
5	1.526	6.8	233	455	120	0-1	120	< 0.01	30	< 0.01

= . =

NOTA

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención, con prioridad de la solicitud de patente italiana nº 27589 A/72 del 28 de Julio de 1972, las siguientes:



REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de fertilizantes líquidos en suspensión, a partir de amoníaco y ácido fosfórico obtenido por la vía húmeda, caracterizado por comprender las etapas operativas siguientes:

5. 1ª) el ácido fosfórico se amoniza a temperaturas comprendidas entre 90° y 120° C con amoníaco gaseoso, hasta que se obtiene un pH comprendido entre 4 y 5;
- 2ª) se prosigue la amonización a una temperatura comprendida entre 90° y 120°C, con amoníaco gaseoso, hasta que se obtiene un pH comprendido entre 6 y 8;
10. 3ª) la suspensión de fosfato amónico así obtenida se enfría rápidamente a una temperatura comprendida entre 0° y 35°C y durante este enfriamiento se adiciona un agente suspensor al tiempo que se mantiene agitada la suspensión.
- 15.

2. Procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque el pH de la primera etapa está comprendido entre 4,5 y 5.

20. 3. Procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque el pH de la segunda etapa está comprendido entre 6,5 y 7.

4. Procedimiento, de conformidad con una o más de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque las dos etapas de amonización se efectúan a temperaturas

Res

417304



comprendidas entre 105°C y la temperatura de ebullición de la suspensión.

5. Procedimiento, de conformidad con una o más de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el agente suspensor es una arcilla, mas concretamente montomorilonita o una atapulgita o un gel de sílice o de alúmina.,

10. 6. Procedimiento, de conformidad con una o más de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la cantidad de agente suspensor está comprendida entre 1% y 3% en peso sobre el total de la suspensión adicionada.

15. 7. Procedimiento, de conformidad con una o más de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que se adiciona a la suspensión otras substancias fertilizantes nitrogenadas y/o potásicas.

8. Procedimiento para la preparación de fertilizantes líquidos en suspensión.

20. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 16 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 27 de Julio 1973

p.a.

JAIME ISERN

p. p.

~~_____~~
Firmado: JOSE F. NIETO

ps