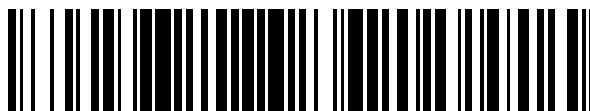


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 390 612**

51 Int. Cl.:  
**C01B 25/40** (2006.01)  
**C05C 3/00** (2006.01)  
**C05D 1/00** (2006.01)  
**C05B 13/06** (2006.01)  
**C05B 11/06** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07851982 .4**  
96 Fecha de presentación: **28.11.2007**  
97 Número de publicación de la solicitud: **2091891**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **26.08.2009**

54 Título: **Producción de un material de NPK o NP que contiene polifosfatos**

30 Prioridad:  
**05.12.2006 NO 20065594**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**14.11.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**14.11.2012**

73 Titular/es:  
**YARA INTERNATIONAL ASA (100.0%)**  
**P.O. BOX 2464 SOLLI**  
**0202 OSLO, NO**

72 Inventor/es:  
**OBRESTAD, TORSTEIN y**  
**OKSVIK, ARNE**

74 Agente/Representante:  
**CURELL AGUILÁ, Mireia**

ES 2 390 612 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Producción de un material de NPK o NP que contiene polifosfatos.

La presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de un material de NPK o NP que contiene polifosfatos. Dicho material presenta una composición específica de diferentes fosfatos obtenidos utilizando procedimientos de nitrofosfatos según la presente invención.

## Antecedentes

Los fosfatos solubles en agua en los fertilizantes tienden a resultar inmóviles en el suelo debido a la precipitación de compuestos que contienen fosfato moderadamente soluble. Esto conduce ocasionalmente a una captación bastante baja de fosfatos de los fertilizantes convencionales.

La eficacia del fosfato se podría aumentar si las fuentes que contienen los fosfatos presentaran una movilidad mejor o si la tendencia de las fuentes de fosfato para reaccionar con los metales de iones en el suelo fuera inferior. Esto requiere formas de fosfato que no se precipiten tan fácilmente y que no se absorban tan rápida y fuertemente por las partículas del suelo. Se ha reivindicado que varios tipos de polifosfatos y metafosfatos presentan las ventajas descritas, y en este contexto Soil Sci. Soc. Am. J., Vol. 46, 1982, Agronomic Effectiveness of Pyrophosphates as an Additive to Monocalcium Phosphate and Diammonium Phosphate in Calcareous Soils se refiere a una técnica anterior. También es conocido que el fosfato de calcio ( $\text{CaHPO}_4$ ), que se cree que es insoluble en agua y por lo tanto reacciona más lentamente en el suelo que los fosfatos solubles en agua, presenta una solubilidad significativa cuando la intensidad del ión es elevada, como por ejemplo en el líquido del suelo. Se cree, por lo tanto, que las ventajas son las mismas para polifosfato como para fosfato de calcio proporcionando una liberación continuada de fosfatos.

El fertilizante polifosfato de amonio líquido es bien conocido en la técnica anterior, y varios documentos dan a conocer la producción de este material, por ejemplo, el documento US nº 4.011.300 (Union Oil Company of California), US nº 3.947.261 (Agrico Chemical Company) y ES A 2033198 (Agrar Fertilizantes SA). Se afirma que la presencia de polifosfato en los fertilizantes reduce la precipitación de impurezas como las sales de hierro y aluminio que representan un problema en el caso de los fertilizantes líquidos.

La producción de fertilizantes NPK sólidos también es bien conocida en técnicas anteriores y varios documentos dan a conocer su producción, por ejemplo, US nº 3.617.235 (Hydro) y US nº 5.098.461 (Tennessee Valley Auth).

Ninguno de los fertilizantes NPK comercializados actualmente contienen polifosfatos. Esto se mantiene en la situación del mercado imperante. Se analizaron 7 productos para comprobar su contenido en polifosfatos y el resultado fue cero, ver Tabla 1.

Tabla 1: análisis de polifosfatos en varios tipos de NPK

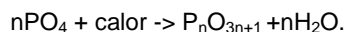
Fabricante	Tipo de NPK	Polifosfatos de los fosfatos totales en NPK acabado (%)
Fertiva (BASF)	15-15-15	0
Fertiva (BASF)	20-10-10	0
BASF	13-13-21	0
Kemira	20-10-10	0
Kemira	17-17-17	0
Yara Ravenna	20-10-10	0
Yara Ravenna	15-15-15	0

Los procedimientos de producción de NPK conocidos en la actualidad no resultan directamente en la formación de fertilizantes que contienen polifosfatos.

El único procedimiento conocido para incluir polifosfatos es mediante la adición de polifosfatos separadamente como un aditivo.

Es bien conocido a partir de las técnicas anteriores que el ión ortofosfato ( $\text{PO}_4$ ) puede formar un polímero según la reacción 2:

Reacción 2:



A medida que n aumenta indefinidamente, la fórmula condensada se desplaza hacia  $(\text{PO}_3)_n$ . Los fosfatos condensados (polifosfatos) se definen como fosfatos en una forma no orto.

5 El procedimiento normal para la producción de polifosfatos es mediante un procedimiento por vía húmeda en el que el ácido fosfórico se concentra calentándolo a una temperatura superior a 300°C o empezando desde un fósforo elemental (procedimiento que utiliza un horno). Otro procedimiento adicional para la producción de polifosfatos es mediante el calentamiento de fosfatos de hidrógeno-metal ( $\text{MeHPO}_4$ ). El término "Me" se refiere a un ión monovalente como  $\text{NH}_4$ , K u otro en un compuesto de fosfato.

Ninguno de estos procedimientos se puede aplicar directamente en un procedimiento de nitrofosfato.

## 10 **Objetivo**

15 El objetivo de la invención consiste en proporcionar un procedimiento para la producción de un fertilizante NPK sólido que comprende un polifosfato para aumentar la captación de fosfato en el suelo. Otro objetivo de la invención consiste en proporcionar un procedimiento para la producción de este material en el procedimiento de nitrofosfato. Otro objetivo de la invención consiste en proporcionar un procedimiento para la producción de un fertilizante NPK con polifosfatos y que comprende una cantidad controlada de fosfatos solubles en agua y una cantidad elevada de fosfatos solubles en citrato.

La presente invención proporciona un procedimiento para la preparación de un fertilizante NPK sólido que comprende polifosfatos.

20 Éstos y otros objetivos se pueden obtener mediante las características descritas en la descripción siguiente de la invención y/o en las reivindicaciones adjuntas de la patente.

## **Descripción**

El procedimiento del nitrofosfato comprende las etapas de digestión de la apatita en ácido nítrico, cristalización, filtración del nitrato de calcio, neutralización con amoníaco, evaporación antes de la granulación.

25 Para obtener los polifosfatos, se ha descubierto sorprendentemente que esto se consigue mediante la reducción de la presión en la fase de evaporación y opcionalmente también aumentando la temperatura en la fase de evaporación y controlando opcionalmente la temperatura en la fase de cristalización. Controlando estas condiciones según la presente invención, el contenido de agua en el fertilizante NPK disminuye y por consiguiente el contenido de polifosfatos aumenta.

30 El producto según el procedimiento presente comprende polifosfatos a diferencia de los fertilizantes NPK de la técnica anterior.

## Abreviaturas

AN	nitrato de amonio
DAP	fosfato diamónico
DCP	fosfatos moderadamente solubles en agua pero solubles en soluciones de ácido cítrico neutralizadas
35 K	potasio
MAP	fosfato monoamónico
MOP	muriato de potasio
N	nitrógeno
NP	contiene fósforo y nitrógeno
40 NPK	contiene potasio, fósforo y nitrógeno
P	fósforo
SOP	sulfato de potasio

## **Descripción de la figura**

La figura 1 describe esquemáticamente la producción de NPK mediante el procedimiento de nitrofosfato.

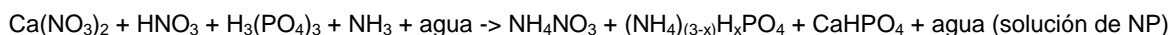
## 45 **Descripción detallada**

Tal como se muestra en la figura 1, el fosfato crudo se digiere en ácido nítrico en la fase de digestión 1.

En la fase de cristalización 2, los cristales de nitrato de calcio tetrahidratado se crean enfriando la solución digerida y los cristales se extraen mediante filtración. Normalmente, la temperatura en la fase de cristalización 2 en el procedimiento según la presente invención se encuentra dentro de un intervalo de temperatura de entre -10°C a +10°C. La cantidad de Ca soluble que permanece en el licor dependerá de la temperatura de enfriamiento final. Variando la temperatura de enfriamiento, la proporción de Ca/P en el líquido madre varía, y esta proporción determinará la cantidad de fosfatos solubles en agua (principalmente MAP/DAP) y la cantidad de compuestos de fosfatos no solubles en agua pero solubles en una solución de ácido cítrico neutralizada (DCP) formada en la fase de neutralización 3. Normalmente, si la temperatura de enfriamiento final es -5°C, la proporción de Ca/P se situará a aproximadamente 0,3, y los fosfatos solubles en agua en el producto final representarán 80-85% en peso. Si la temperatura de enfriamiento final es 0°C, la proporción de Ca/P será de aproximadamente 0,45, y los fosfatos solubles en agua en el producto final representarán entre 70 y 75% en peso (variación en función del contenido de fósforo en la roca de roca). En consecuencia, un ejemplo para unas condiciones adecuadas para la formación de polifosfatos es, una temperatura de cristalización de +5°C que proporcionará una formación de 26% de polifosfatos del fosfato total en el NPK final cuando la presión es de 0,085 bar y la temperatura en la fase de evaporación 4 es de 190°C, a título de ejemplo de las condiciones útiles para la formación de polifosfatos. Por ejemplo, en otro ejemplo del procedimiento de la presente invención, una temperatura de cristalización de -5°C proporciona una formación de 29% de polifosfatos en el fosfato total en el NPK acabado cuando la presión es de 0,085 bar y la temperatura en la fase de evaporación 4 es de 185°C.

La mezcla de ácido nítrico, ácido fosfórico y Ca (líquido madre) resultante se transfiere a una fase de neutralización 3 y se hace reaccionar con amoníaco, en el que se producen nitrato de amonio, fosfatos de calcio y de amonio según la reacción 1.

Reacción 1



Si la concentración de Ca o si el pH es demasiado elevado, se puede formar hidroxiapatita dividida en partículas pequeñas en la reacción de neutralización. La composición específica de la solución de NP que se produce en la fase de neutralización 3 depende de las proporciones N/P y Ca/P en el líquido madre y varía según el grado de material NPK. El término proporción N/P se refiere a la proporción de nitrógeno y fósforo calculada en porcentajes en peso de los elementos, por ejemplo, N[g]/P[g] en una muestra específica (por ejemplo, una muestra de 100 g). La proporción de N/P para el producto según la presente invención es  $\geq 0,95$ . El término proporción Ca/P se refiere a la proporción de calcio y fósforo calculada en porcentajes en peso de los elementos. La proporción Ca/P para el producto según la presente invención es  $1,0 \geq \text{Ca/P} \geq 0,2$ , preferentemente  $0,7 \geq \text{Ca/P} \geq 0,25$ .

La evaporación del agua se lleva a cabo en la fase de evaporación 4. La formación de polifosfatos en el material NPK se puede controlar ajustando la presión y opcionalmente aumentando la temperatura en la fase de evaporación 4. Preferentemente, la presión en el procedimiento según la presente invención se reduce a  $< 0,8$  bar y la temperatura aumenta a  $\geq 170^\circ\text{C}$ , preferentemente a  $\geq 185^\circ\text{C}$ . A título de ejemplo de unas condiciones adecuadas para la formación de polifosfatos, una presión de 0,09 bar y una temperatura de 180°C proporcionará la formación de 20% de polifosfatos en los fosfatos totales en el NPK acabado. Otro aspecto de la presente invención, una presión de 0,08 bar y una temperatura de 190°C en la fase de evaporación 4 proporcionará la formación de 27% de polifosfatos en los fosfatos totales del NPK acabado. Después de la fase de evaporación 4, el contenido de agua del licor NP evaporado será inferior al 1,0%, preferentemente inferior al 0,6% en peso.

Después de la fase 4, la sal de potasio en la forma de muriato o sulfato de potasio se debe mezclar en el licor NP justo antes de la granulación o encapsulación, de forma que se origine K a partir de entonces. Después de mezclarla el producto fundido/pasta se expulsa en forma de gotitas que solidifican a medida que caen a través de un intercambiador de aire en una torre para el encapsulado.

La presente invención se refiere por consiguiente a la preparación tanto de un material de NP como de un material de NPK, puesto que la adición de potasio es opcional. Aunque los ejemplos se refieran al material de NPK, el experto en la materia apreciará que la presente invención también es aplicable al material de NP así como a los procedimientos.

El término encapsulado se refiere a la formación de sólidos según el documento US nº 3.617.235 en el que el producto de la fase de evaporación 4 en la siguiente fase está mezclado con cloruro o sulfato potásico en un mezclador de alta velocidad mediante la adición opcional de material reciclado. El término granulación se refiere a todos los tipos de formaciones de sólidos después del procedimiento NPK para la formación de fertilizantes NPK sólidos incluyendo la adición de una sal de potasio que o bien se mezcla con el licor de NP en un granulador o bien en un mezclador separado.

Finalmente, el producto granulado/encapsulado se seca y se trata opcionalmente además con el tamizado y un tratamiento de la superficie.

Resultarán evidentes para el experto en la materia un gran conjunto de variaciones en el procedimiento del NPK relacionadas con las presiones y/o las temperaturas en la fase de evaporación 4 y/o la temperatura en la fase de cristalización 2 para producir unas cantidades controladas de polifosfatos, según la exposición de la presente invención.

- 5 El material NPK o NP preparado según el procedimiento de la presente invención comprende según una forma de realización por lo menos aproximadamente  $\geq 5\%$  en peso de fosfatos en forma de fosfatos condensados (polifosfatos), preferentemente por lo menos aproximadamente  $8\%$  en peso y más preferentemente por lo menos aproximadamente  $10\%$  en peso. Según el procedimiento de la presente invención se proporciona un material NPK o NP que contiene 5-40% en peso de fosfatos condensados de la cantidad total de los compuestos que contienen P, según otro aspecto de la invención, contiene 8-38% y según otro aspecto diferente contiene 10-20%.

Los fosfatos comprenden 50-95% en peso de fosfatos solubles en agua, preferentemente 60-95% en peso. Los fosfatos del material NPK comprenden también  $\geq 93\%$  en peso de fosfatos solubles en citrato, preferentemente  $\geq 95\%$  en peso.

- 15 El material NPK o NP preparado mediante el procedimiento de la presente invención también comprende otros tipos de fosfatos. Los ejemplos no limitativos de estos otros tipos de fosfatos son pirofosfatos solubles en citrato ( $P_2O_7^{2-}$ ), tripolifosfatos ( $P_3O_{10}^{4-}$ ) y los compuestos que contienen fosfatos de la fórmula  $Me_{(n+2)} P_n O_{3n+1}$  y  $Me(PO_3)_n$ . Según una forma de realización de la presente invención, el material de NPK o NP obtenido comprende por lo menos un  $10\%$  en peso de fosfatos en forma de pirofosfatos solubles en citrato ( $P_2O_7^{2-}$ ), tripolifosfatos ( $P_3O_{10}^{4-}$ ) o compuestos que contienen fosfatos de la fórmula  $Me_{(n+2)} P_n O_{3n+1}$  y/o  $Me(PO_3)_n$ , en el que en un aspecto Me es sustancialmente  $NH_4$ , K u otro ión con una sola valencia.

Es deseable que la cantidad de producto soluble en citrato sea tan elevada como sea posible puesto que el P soluble en citrato se considera que es un P asequible a las plantas y se define como soluble en ácido cítrico neutro y se mide mediante el procedimiento oficial.

### Ejemplos

#### 25 Formación de polifosfatos en una masa fundida de AN + MAP

Se mezclaron perfectamente nitrato de amonio puro ( $10\%$  en peso de  $NH_4NO_3$ ) y fosfato monoamónico ( $90\%$  en peso de  $NH_4H_2PO_4$ ) y se fundieron a una temperatura de  $190^\circ C$ . La masa fundida se almacenó a una temperatura de  $200^\circ C$  durante 2 horas. La mezcla se analizó en busca de componentes ortofosfato y polifosfato antes y después del calentamiento:

#### 30 Resultados:

Compuestos	Al fundir	Después de 2 horas a $200^\circ C$
Ortofosfatos	98,9%	61,3%
Pirodifosfatos	Sólo trazas	32,0%
Tripolifosfatos	1,1%	4,9%
Trimetafosfatos	trazas	1,8%

Los resultados en este experimento muestran que los fosfatos condensados (polifosfatos) se forman en una fundición de nitrato de amonio-fosfato monoamónico.

#### Experimento 1. Formación de polifosfatos en una solución neutra de NP a partir de una planta con NPK.

- 35 En el laboratorio, se evaporó hasta el secado a baja presión y a temperatura ambiente una solución neutra de NP (AN + MAP/DAP +DCP) a partir de una planta con NPK. El contenido químico del material de NP se muestra en la Tabla 2.

Tabla 2. Material de NP de partida; análisis.

N total	$NO_3-N$	$NH_4-N$	P sol. en agua	P sol. en ácido	Ca sol en ácido	Forma orto	Sol. Citrato
[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
22,7	8,85	13,85	8,5	10,7	3,73	100	99,95

- 40 Se calentaron aproximadamente 10 gramos del material seco y se guardaron a diferentes temperaturas durante 10 y 30 minutos (presión ambiente). Posteriormente, se realizó la extracción de agua, y se analizó el extracto en relación

a las cantidades de fosfatos diferentes (cromatografía en papel).

Los resultados se muestran en la tabla 3.

Tabla 3. Distribución de fosfatos condensados en material de NP tratado con calor producido a partir de una solución de NP de una planta con NPK.

Temperatura, °C	Ortofosfatos [%]	Sin identificar I [%]	Pirofosfatos [%]	Tripoli [%]	Sin identificar II [%]	Polímeros mayores [%]
Temperatura ambiente	100	-	-	-	-	-
170	86,9		12,2	-	-	-
200	67	0,9	23,5	0,4	6,7	1,4
250	45,6	2,6	40,0	6,9	4,9	-
300	29,4	2,2	28,5	15,3	6,2	18,4

5

Los tiempos de retención de 10 y 30 minutos en los niveles de temperatura no mostraron una diferencia significativa en la distribución de compuestos que contienen fosfatos, y los valores de la Tabla 3 son las medias de los valores obtenidos a los 10 y a los 30 minutos.

10 La solubilidad de los fosfatos en una solución de ácido cítrico neutralizada se determinó después del tratamiento con calor y se muestra en la Tabla 4.

Tabla 4. Solubilidad de los fosfatos en una solución neutra de citrato de amonio.

Tratamiento con calor	Fosfatos insolubles en una solución neutra de ácido cítrico [%]
Muestra sin tratar	0,05
200°C	0,2
250°C	0,05
300°C	0,01

15 El Experimento 1 muestra que los ortofosfatos de una solución de NP neutra producidos en una planta con NPK y que consisten en AN + MAP + DAP + CaHPO<sub>4</sub> + agua, se convertirán parcialmente en polifosfatos mediante tratamiento con calor. Se considera que un tratamiento con calor de hasta 300°C no influye en la solubilidad de los fosfatos en una solución neutra de ácido cítrico.

**Experimento 2. Muestras de una planta con nitrofosfato.**

El experimento 1 muestra que los fosfatos condensados (polifosfatos) se crean cuando las soluciones de NP se calientan a una presión atmosférica.

20 En la planta con nitrofosfato, se evapora una solución acuosa neutra de NP a temperaturas elevadas hasta un contenido bajo de agua antes de la mezcla con sal de potasio y la granulación o encapsulación. Según el Experimento 1, los polifosfatos se pueden producir en una planta de nitrofosfato durante la evaporación de la solución de NP.

25 Para comprobar esto, se extrajeron una serie de muestras de NP/NPK de la planta y se analizaron en busca de ortofosfatos y polifosfatos.

La Tabla 5 proporciona los resultados de este experimento.

Tabla 5. Resultados del experimento 2.

Condiciones de evaporación: temperatura y presión	Tiempo de retención en la evaporación	Contenido de agua de la evaporación. Licor NP [%]	Grado de NP	Ca/P	Ortofosfatos en el licor NP [%]	Polifosfatos en el licor NP [%]	Grado del NPK acabado	Polifosfatos en el NPK acabado [%]
175°C, 0,8 bar	1 min	2,9	NP 23-23	0,45	10,1	0	NPK 3*15	0
180°C, 0,85 bar	1 min	2,4	NP 23-23	0,46	10,1	0	NPK 14-14-21	0
185°C, 0,98 bar	1 min	2,7	NP 23-23	0,48	10,1 %	0	NPK 3*16	0

5 Conclusiones del Experimento No. 2: pese al calentamiento de la solución de NP hasta una temperatura de 185°C, no se pudieron detectar polifosfatos ni en el licor concentrado de NP ni en el producto NPK final.

Basándose en los resultados del experimento 1 y las reacciones 2, 3, es razonable pensar que el contenido de agua en el licor NP (obtenido utilizando las condiciones de evaporación indicadas anteriormente) de la Tabla 5 es demasiado elevado para que tengan lugar las reacciones de condensación 2, 3.

**Experimento 3. Reducción de la presión.**

10 Para reducir significativamente el contenido de agua del licor de NP evaporado, se deben ajustar las condiciones (temperatura y/o presión) del evaporador en la fase de evaporación 4. La temperatura del cristizador en la fase de cristalización 2 se mantuvo constante y comprendida en el alcance de la presente invención.

15 Por consiguiente se realizaron una nueva serie de pruebas con plantas, con el objetivo de reducir sustancialmente el contenido de agua del licor de NP. Como una temperatura demasiado elevada en el evaporador aumentará notablemente la liberación de amoniaco, se considera que la mejor forma para reducir el contenido de agua es disminuir la presión de evaporación.

Durante la producción de NPK 3\*16, la composición de la solución base de NP que se introdujo en el evaporador fue la siguiente, en porcentaje en peso:

52% AN + 2,5% DAP + 20% MAP + 10% CaHPO<sub>4</sub> + 3,5% otros + 12% agua.

20 Esta solución de NP se evaporó para proporcionar una masa fundida NP, después se añadió un 27% de MOP junto con un 3% de aglutinante para producir el NPK3\*16.

De igual forma, se produjeron NPK 12-11-18 + Mg + S + micronutrientes mediante la evaporación de la solución NP correspondiente que presenta la siguiente composición, en porcentaje en peso:

51,6% AN + 2,4% DAP + 19,1% MAP + 10% CaHPO<sub>4</sub> + 2,8% otros + 14% agua.

25 Después de la evaporación de esta solución en una masa fundida de NP, se añadieron SOP, kieserita, dolima y micronutrientes para producir NPK 12-11-18 con Mg y micronutrientes.

También, se llevó a cabo el ensayo correspondiente con NPK 24-6-12.

30 Para extraer la máxima cantidad de agua de la solución de NP sin disminuir la temperatura demasiado (para evitar la pérdida de NH<sub>3</sub>), se disminuyó la presión del evaporador a unos valores entre 0,1 y 0,08 bar. La influencia en la producción de polifosfatos se muestra en la Tabla 6.

Tabla 6. Resultados del Experimento 3.

Condiciones del evaporador de la planta	Tiempo de retención en el evaporador	Contenido de agua en el licor de NP evaporado = mezcla fundida NP [%]	Ortofosfatos en la mezcla fundida NP [%]	Polifosfatos en la mezcla fundida NP [%]	Grados de los NPK acabados	Polifosfatos de los fosfatos totales en el NPK acabado [%]	Fosfatos solubles en citrato de los fosfatos totales [%]
170°C, 0,15 bar	Inferior a 1 minuto	0,93	8,9	1,04	NPK 3*16	10,6	97,0
180°C, 0,09 bar	Inferior a 1 minuto	0,71	8,3	1,94	NPK 3*16	19,0	97,4
190°C, 0,08 bar	-	0,57	7,4	2,73	NPK 3*16	27,0	97,2
190°C, 0,085 bar	-	0,64	7,1	2,24	NPK 12-11-18	24,0	96,0
190°C, 0,085 bar	-	0,45	2,26	0,97	NPK 24-6-12	30,0	96,1

- 5 Resulta evidente a partir de este ejemplo que se pueden producir polifosfatos condensados en el procedimiento del nitrofosfato mediante la evaporación de la solución NP en la fase de evaporación 4 hasta una masa fundida casi sin agua. Esto se consigue en un espacio de tiempo muy corto si la evaporación se realiza a una presión muy baja y a una temperatura de entre 170 y 200°C.

También resulta evidente que con la roca fosfatada (de Kola) utilizada como fuente de fosfato, la porción de fosfatos solubles en citrato (fosfatos disponibles para las plantas) es de aproximadamente 100%.

#### Experimento 4. Variación de la temperatura del cristalizador en la fase de cristalización.

- 10 La Tabla 6 muestra que el material NPK que contiene polifosfatos se puede producir en la planta de nitrofosfato ajustando el evaporador en la fase de evaporación 4 a las condiciones adecuadas. Variando la temperatura de enfriamiento en el cristalizador en la fase de cristalización 2, se puede variar la cantidad de Ca y de esta forma la proporción Ca/P y la cantidad de fosfatos solubles en agua.

*Temperatura de enfriamiento entre -5°C y +5°C*

- 15 Empezando con roca fosfatada (de Kola) en el equipo para la digestión, se producen NPK 3\*16 y NPK 24-6-12 enfriando la temperatura en el cristalizador a una temperatura próxima a -5°C y +1°C, se extraen muestras y se examinan en busca de fosfatos solubles en agua, polifosfatos y fosfatos totales solubles en citrato.

Los resultados se muestran en la Tabla 7.

Tabla 7. Resultados del Experimento 4

Grado	Condiciones del evaporador	Temperatura de enfriamiento del cristalizador	Proporción Ca/P en la solución de NP	Proporción N/P	Fosfatos solubles en agua de los fosfatos totales [%]	Polifosfatos de los fosfatos totales en el NPK acabado [%]	Fosfatos solubles en citrato de los fosfatos totales [%]
NPK 3*16	170°C, 0,20 bar	-5°C	-	2,28	82,2	11,5	97,2
NPK	190°C,	+5°C	0,52	2,30	71,4	26,0	96,9



## ES 2 390 612 T3

3*16	0,085 bar						
NPK 24-6-12	190°C, 0,088 bar	+5°C	0,49	9,00	74,8	27,0	-
NPK 24-6-12	185°C, 0,085 bar	-5°C	0,30	9,00	82,0	29,0	-

- 5 Resulta evidente a partir de este ejemplo que el contenido de Ca de la solución de NP se puede variar modificando la temperatura de enfriamiento final del cristizador en el procedimiento del nitrofosfato de forma que la cantidad de fosfatos solubles en agua y la cantidad de fosfatos solubles en citrato se pueden controlar en el producto final. Utilizando las condiciones correctas de evaporación en esta fase de evaporación 4, también se obtiene una cantidad sustancial de fosfatos condensados (polifosfatos).

## REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para la preparación de un material de NPK o NP, caracterizado porque utiliza un procedimiento de nitrofosfato que comprende las etapas que consisten en digerir la apatita en ácido nítrico (1), cristalizar (2), filtrar el nitrato de calcio, neutralizar con amoníaco (3) y evaporar (4) en el que la presión se reduce en la fase de evaporación (4) de manera que el contenido de agua en el licor de NP evaporado es de aproximadamente  $\leq 1,0\%$  en peso, y en el que la temperatura es aumentada opcionalmente en (4), y en el que la temperatura se controla opcionalmente en la fase de cristalización (2), dando como resultado la formación de polifosfatos y añadiendo opcionalmente potasio después de la fase (4).
- 10 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la cantidad total de compuestos que contienen P en el material comprende por lo menos 5% en peso de fosfatos condensados (polifosfatos), preferentemente por lo menos 8% y más preferentemente por lo menos 10% en peso de fosfatos como fosfatos condensados (polifosfatos).
3. Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque el material de NPK o NP preparado comprende 60-95% en peso de fosfatos solubles en agua.
- 15 4. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la cantidad total de compuestos que contienen P en el material de NPK o NP contiene 5%-40% en peso de fosfatos condensados (polifosfatos), preferentemente 8%-35% en peso de fosfatos como fosfatos condensados (polifosfatos), y más preferentemente 10%-20% en peso de fosfatos condensados (polifosfatos).
- 20 5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque los compuestos que contienen P en el material de NPK o NP preparado comprende una mezcla de MAP, DAP, DCP y opcionalmente apatita.
6. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque las proporciones N/P y Ca/P en el material de NPK o NP son  $N/P \geq 0,95$  y  $1,0 \geq Ca/P \geq 0,2$ , y opcionalmente K se crea a partir de SOP y MOP.
7. Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque la proporción Ca/P es  $0,7 \geq Ca/P \geq 0,25$ .
- 25 8. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque la cantidad total de compuestos que contienen P en el material de NPK o NP preparado comprende  $\geq 93\%$  en peso de fosfatos solubles en citrato.
9. Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque el material de NPK o NP comprende  $\geq 95\%$  en peso de fosfatos solubles en citrato.
- 30 10. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque el material de NPK o NP preparado comprende por lo menos 10% en peso de fosfatos como pirofosfatos solubles en citrato ( $P_2O_7^{2-}$ ), tripolifosfatos ( $P_3O_{10}$ ) o compuestos que contienen fosfatos de la fórmula  $Me_{(n+2)} P_n O_{3n+1}$  y/o  $Me(PO_3)_n$ .
11. Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado porque Me es sustancialmente  $NH_4$ , K u otro ión monovalente.
- 35 12. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado porque se puede producir mediante un procedimiento en el que la presión en la fase de evaporación (4) se reduce a  $< 0,8$  bar.
13. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado porque la presión en la fase de evaporación (4) se reduce de manera que el contenido de agua en el licor de NP evaporado es aproximadamente  $\leq 1,0\%$  en peso.
- 40 14. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, caracterizado porque se puede producir mediante un procedimiento en el que la temperatura en la fase de evaporación (4) es aumentada a  $\geq 170^\circ C$ .
15. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, caracterizado porque se puede producir mediante un procedimiento en el que la temperatura en la fase de cristalización (2) se controla dentro del intervalo de  $-10$  a  $+10^\circ C$ .

