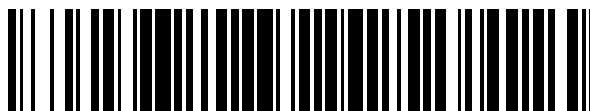


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 398 234**

51 Int. Cl.:

C05D 11/00 (2006.01)

C05G 5/00 (2006.01)

C05D 9/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.05.2006 E 06743493 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.12.2012 EP 2017242**

54 Título: **Procedimientos para la obtención de fertilizantes nitrogenados y complejos y fertilizantes así obtenidos**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
14.03.2013

73 Titular/es:
**FERTINAGRO NUTRIENTES, S.L. (100.0%)
POL. IND. LA PAZ, PARCELAS 185-188
44195 TERUEL, ES**

72 Inventor/es:
ATARES REAL, SERGIO

74 Agente/Representante:
MATO ADROVER, Ángel Luís

ES 2 398 234 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

Métodos para obtener fertilizantes nitrogenados y complejos y fertilizantes así obtenidos

5 Objeto de la invención

La presente invención se refiere a un procedimiento para producir fertilizantes nitrogenados y complejos, cuya composición incluye un inhibidor de la nitrificación, teniendo este inhibidor como componente activo la presencia de un catión reductor, específicamente hierro (II) obtenido a partir de subproductos de la industria del titanio. La invención también se refiere a los fertilizantes producidos de este modo.

Antecedentes de la invención

El nutriente más necesitado y usado en cultivos es el nitrógeno, con un consumo anual de 90.000.000 de toneladas de N aplicado (datos de la IFA (Asociación Internacional de la Industria de los Fertilizantes), 2005), con un crecimiento continuado previsto hasta 2010 a una tasa anual del 1,7%.

El N aplicado al suelo en fertilizantes tiene diversas formas, principalmente nítrico, amoniacal, ureico y orgánico. Cuando se aplica al suelo, el N experimenta procesos de transformación que convierten una forma en otras, produciendo su absorción por cultivos o la pérdida del nutriente de diversas maneras:

Pérdidas debidas a emisiones a la atmósfera de óxidos de nitrógeno oxides y óxidos de amonio (mediante los procesos conocidos como volatilización y desnitrificación);

Pérdidas debidas a procesos de lixiviación;

Pérdidas debidas a erosión del suelo.

En general, se estima que el 50% de los fertilizantes añadidos alcanzan los cultivos durante la temporada de crecimiento; la cantidad restante aumenta el nitrógeno reactivo presente en el entorno, con un impacto nocivo sobre los ecosistemas y la salud humana.

El uso de N como fuente de nutrientes es inevitable, de modo que es necesario hallar la mejor forma de aplicación y reducir las pérdidas de nitrógeno a través de los diversos procesos que tienen lugar en el suelo.

Por tanto, la cuestión fundamental es aumentar la eficacia del uso de nitrógeno, reduciendo de ese modo la cantidad de nitrógeno aplicado por unidad alimenticia producida.

Un aumento en la eficacia en el uso de nitrógeno es, por tanto, una necesidad esperada. De hecho, están poniéndose en marcha políticas para favorecer un uso tan mejorado, y se han establecido determinadas zonas de Europa en las que no puede suministrarse nitrógeno en determinadas formas y para determinados cultivos, debido a la presencia en acuíferos de altas concentraciones de nitrato y otras formas de nitrógeno reactivas.

Las maneras en que puede aumentarse la eficacia del uso de nitrógeno pueden dividirse en:

- Selección y modificación de cultivos para aumentar el uso eficaz (genética);
- Fertilizantes de alta eficacia;
- Desarrollo de nuevos métodos de aplicación;
- Gestión de la aplicación de nitrógeno más eficaz.

El fertilizante de la presente invención está englobado dentro de los fertilizantes de alta eficacia, definidos como productos con características que minimizan las pérdidas potenciales de nutrientes al entorno.

Este tipo de fertilizantes incluyen varios tipos:

- Fertilizantes de liberación controlada;
- Fertilizantes de liberación gradual;
- Fertilizantes estabilizados (con ureasa o inhibidores de la nitrificación).

Actualmente, el uso de estos fertilizantes de alta eficacia en todo el mundo asciende al 0,25% del nitrógeno total aplicado al suelo.

El motivo para este bajo uso son principalmente factores económicos.

5 Por tanto, para aumentar su aplicación es necesario reducir su coste, favoreciendo su uso por grandes números de agricultores. Por este motivo, es necesario desarrollar nuevos productos que proporcionen los beneficios esperados a partir de estos fertilizantes a un menor coste.

10 Los fertilizantes ya usados en la agricultura convencional son fertilizantes estabilizados, principalmente porque su precio es mucho menor que el de los fertilizantes de liberación controlada o gradual.

Los fertilizantes estabilizados pueden tener dos tipos de inhibidores:

- Inhibidores de ureasa
- 15 • Inhibidores de la nitrificación.

20 El solicitante de esta invención también es el titular de la patente con número de publicación ES2204307, que describe fertilizantes con un agente que reduce la volatilización de nitrógeno en compuestos que se componen de mezclas de MCDS (dihidrogenosulfato de monocarbamida) y DCDS (dihidrogenosulfato de dicarbamida). Por tanto, es un fertilizante estabilizado con inhibidores de ureasa.

Los fertilizantes estabilizados, tales como los descritos en la patente ES2204307, son actualmente el tipo más ampliamente usado y se han desarrollado principalmente para controlar el proceso de nitrificación.

25 La nitrificación es un proceso que implica la oxidación aerobia de formas reducidas de nitrógeno (amoniacal) para dar nitritos y nitratos mediante rutas autótrofas y heterótrofas. La ruta más común es la autótrofa, que se realiza por bacterias *Nitrosomas* y *Nitrobacter*.

30 Los inhibidores disponibles actualmente interaccionan con las *Nitrosomas* e impiden la transformación de nitrógeno amoniacal en nitrito, estabilizando de este modo la forma amoniacal que es más estable frente a la lixiviación y desnitrificación.

35 Se han desarrollado varios inhibidores de la nitrificación, pero hasta la fecha sólo se han aplicado tres satisfactoriamente y se han reconocido como agentes de inhibición de la nitrificación por organismos reguladores europeos: nitrapirina, diciandiamida, y BASF ha desarrollado recientemente DMPP (3,4-dimetilpirazolfosfato).

40 Estos tres inhibidores tienen un efecto directo sobre las *Nitrosomas*, es decir, o bien destruyen las bacterias presentes en el suelo o bien inhiben o bien ralentizan su actividad. Algunos de estos inhibidores se han usado en formulaciones herbicidas y fungicidas, lo que conduce a la cuestión de su efecto sobre el suelo cuando se aplican de manera masiva durante un largo periodo.

45 El objeto de la presente patente es proporcionar formulaciones de fertilizantes nitrogenados con una eficacia mejorada y su método de producción para obtener fertilizantes que mantienen las formas de fertilización más estables y eficaces en el suelo, concretamente nitrógeno amoniacal y ureico, usando sustancias que están presentes normalmente en el suelo en la naturaleza.

Descripción de la invención

50 El fertilizante nitrogenado objeto de la invención tiene compuestos de nitrógeno reducido como sus materiales de partida básicos.

55 Cuando se hace referencia a compuestos de nitrógeno reducido en esta memoria descriptiva, está refiriéndose a amoníaco y los productos de reacción de esta sustancia en formas amoniacal y ureica, sin incluir la presencia de óxidos de nitrógeno. Son principalmente urea, sulfato de amonio y amoníaco, aunque no se descarta ninguna otra fuente de estas formas.

Un segundo material básico de este fertilizante es un compuesto de hierro (II) estable.

60 El Fe (II) es un agente reductor conocido.

Este catión puede capturar oxígeno del suelo para cambiar de Fe^{2+} a Fe^{3+} , haciendo de este modo que este oxígeno no esté disponible para la actividad de las bacterias de nitrificación. Como se reduce la actividad de oxidación, la forma amoniacal más estable permanece durante un tiempo más prolongado.

65 El procedimiento parte de una sal de hierro (II), principalmente de subproductos de la producción de TiO_2 procedentes de escoria de titanio. Estos subproductos son principalmente sulfatos de hierro, con altas cantidades de

ácido sulfúrico libre (para impedir la oxidación a Fe^{3+}), tales como sulfato de hierro heptahidratado, también conocido como caparrosa, y un subproducto con base de sulfato de hierro (II) monohidratado, oscilando el contenido en ácido libre entre el 2% y el 40%.

5 Estas sales de hierro deben permanecer tanto tiempo como sea posible en su forma activa como hierro (II). Sin embargo, no es posible manipular un producto de fertilizante con ácido libre ya que esto conduciría a fenómenos de aglutinación y reacciones con otras sustancias, que conducen a efectos nocivos para la calidad del producto final.

10 Por tanto, debe buscarse una manera de estabilización a altos valores de pH, de aproximadamente 5 y 6. Para lograr esto, el sulfato de hierro (II) se transforma en sulfato de amonio ferroso hexahidratado (FASH), que es mucho más estable frente a la oxidación a los valores de pH típicos del producto de fertilizante final.

15 Por tanto, el fertilizante de la invención comprende sulfato de amonio ferroso hexahidratado, que secuestra el oxígeno presente en el suelo, reduciendo la actividad oxidativa de las bacterias responsables de la nitrificación.

20 Un fertilizante complejo puede obtenerse añadiendo otros materiales de partida en la etapa de granulación para proporcionar los nutrientes característicos de este tipo de formulaciones, tales como fosfato de monoamonio, fosfato de diamonio, TSP (superfosfato triple), SSP (superfosfato simple, roca de fosfato, cloruro de potasio o sulfato de potasio).

25 Se sabe a partir del estado de la técnica cómo proporcionar un medio para el crecimiento de plantas tal como el dado a conocer en el documento GB 1134465 que consiste en una estera de fieltro, de forma y tamaño predeterminados de fibras de celulosa natural y un polímero que se ha polimerizado *in situ*.

30 Se da a conocer un procedimiento de preparación de fertilizante de nitrato-sulfato de amonio granulado en el documento EP 1595860 A2.

35 Se conoce un fertilizante combinado a partir del documento GB 1060182 que comprende dos o más especies de partículas de fertilizante diferenciadas.

40 El procedimiento tiene una primera etapa de mezclado en una amasadora o mezcladora de tipo similar de un compuesto de nitrógeno reducido tal como urea con un compuesto de Fe (II) estable tal como sulfato ferroso monohidratado; como hay acidez libre, la urea se fusionará mediante la formación de MCDS (dihidrogenosulfato de monocarbamida) y DCDS (dihidrogenosulfato de dicarbamida).

45 Tras fusionarse, comienza una segunda etapa de granulación en una granuladora en la que se introducen los materiales sólidos restantes, sulfato de amonio, amoniaco anhidro y el agua de granulación; cuando se crea la fase líquida, tiene lugar la reacción entre el amoniaco y el ácido sulfúrico libre, y entonces con el sulfato ferroso, formando de ese modo sulfato de amonio ferroso hexahidratado (FASH), que proporciona la fase estable y es responsable de inhibir la nitrificación.

50 El componente final añadido a la granuladora es magnesio, o bien como dolomita calcinada, hidróxido de magnesio o bien óxido de magnesio, obteniéndose de ese modo sulfato de magnesio que puede capturar agua de hidratación y, por tanto, estabiliza el fertilizante en caso de cualquier fenómeno higroscópico.

55 Para obtener un fertilizante complejo, además de los materiales mencionados anteriormente también se añaden a la granuladora fosfato de amonio, TSP, SSP, roca de fosfato, cloruro de potasio y fosfato de potasio.

Finalmente, hay etapas para secar, enfriar, tamizar y acondicionar con aceites.

El fertilizante final obtenido tiene la siguiente composición:

Parámetros	% en peso
Nitrógeno (N) total	20-30
Nitrógeno (N) amoniacal	9-12
Nitrógeno (N) ureico	10-16
Óxido de magnesio (MgO)	0,1-0,7
Trióxido de azufre (SO ₃)	28-36
Hierro	1,3-2
Manganeso (Mn)	0-0,20
Zinc (Zn)	0-0,10

En el caso de fertilizantes complejos:

Parámetros	% en peso
Nitrógeno (N) total	15-25

Nitrógeno (N) amoniacal	5-15
Nitrógeno (N) ureico	5-15
P ₂ O ₅ total	5-15
P ₂ O ₅ soluble en agua	5-15
K ₂ O	3-6
Óxido de magnesio (MgO)	0,5-5
Trióxido de azufre (SO ₃)	28-36
Hierro	1,3-2
Manganeso (Mn)	0-0,20
Zinc (Zn)	0-0,10
Óxido de calcio (CaO)	1-2

El proceso de nitrificación se inhibe por la presencia de FASH, que compite por el oxígeno presente en el suelo, de modo que dicho compuesto captura el oxígeno e impide de ese modo la presencia masiva de nitratos y nitritos, garantizando la presencia de la forma amoniacal en el suelo durante un tiempo más prolongado.

5 El fertilizante formado debe tener cierta naturaleza ácida para una oxidación gradual del hierro y para favorecer la presencia de MCDS y DCDS, garantizando de ese modo un doble efecto sobre la acción de la enzima ureasa y sobre las bacterias que participan en la nitrificación.

10 Descripción de los dibujos

La presente descripción se completa mediante un conjunto de dibujos que ilustran el ejemplo preferido y no limitan en modo alguno la invención.

15 La figura 1 muestra un esquema del procedimiento de fabricación del fertilizante.

Realización preferida de la invención

20 En un primer ejemplo de la invención, se realizó una prueba en un plan de granulación que comprende el equipo mostrado en el diagrama de la figura 1:

Mezcladora-amasadora (1)

25 Granuladora giratoria (2)

Secadora giratoria (3)

Enfriador primario giratorio (4)

30 Tamices (5)

Acondicionador (6)

35 Almacenamiento final (7).

La fabricación duró 15 horas de funcionamiento ininterrumpido a una velocidad de flujo aproximada de producto final de 20 ton/h, con una razón de recirculación/producto final de 2 a 1. Se obtuvieron 300 toneladas de producto final.

40 Las dosificaciones de materiales de partida usadas fueron las siguientes:

Material de partida	Porcentaje en peso
Urea	33
Sulfato de amonio	42
Dolomita	5
Amoniaco	3
Sulfato de hierro (II) monohidratado	9
Ácido sulfúrico	8

Se alimentó la amasadora (1) con urea a una velocidad de 6,5 ton/h, junto con un flujo de 1,8 ton/h del subproducto de la producción de TiO₂, sulfato de hierro monohidratado, con la siguiente composición:

Material	Composición en porcentaje en peso
Sulfato de hierro (II) monohidratado	57,5%
Ácido sulfúrico	18%
Sulfato de manganeso	2,5%

Sulfato de titanio	4,5%
Sílice	5%
Agua libre	9,25%
Otros óxidos	3%

Además, a esta mezcla se añade una parte de ácido sulfúrico, 1 ton/h, de modo que la mezcla se fusiona y la temperatura aumenta hasta aproximadamente 50°C.

- 5 La salida de la mezcladora-amasadora (1) llega a la granuladora (2), en la que se añaden el resto de los productos de suministro sólidos así como el ácido sulfúrico y el amoníaco restantes. También se introduce en la granuladora (2) la recirculación obtenida del circuito cerrado de granulación, no mostrado en la figura 1.

- 10 La mezcla sale de la granuladora (2) a una temperatura aproximada de 65°C con una gran cantidad de material granulado, que se alimenta a la secadora (3) en la que tiene lugar el secado a temperaturas de cabeza de secadora de desde 200 hasta 300°C y temperaturas de cola de desde aproximadamente 60 hasta 70°C. El producto final sale hacia el enfriador (4) primario, en el que su temperatura se enfría desde 50°C hasta 40°C, endureciendo el producto mediante cristalización de las sales y luego conduciendo el producto a los tamices (5) de producto final, en los que se separa físicamente el producto comercial de la recirculación, que se alimenta de nuevo a la granuladora mediante el conducto (8) de recirculación.

El producto final se enfría de nuevo y se acondiciona en el acondicionador (6) con aceites de parafina para impedir la aglutinación, y se deja listo para despacharse en el almacenamiento (2) final.

- 20 El producto final tiene la siguiente composición:

Parámetros	Resultado (% en peso)
Nitrógeno (N) total	26
Nitrógeno (N) amoniacal	11,3
Nitrógeno (N) ureico	14,6
Óxido de magnesio	0,5
Trióxido de azufre (SO ₃)	32,3
Hierro (Fe)	1,7
Manganeso (Mn)	0,14
Zinc (Zn)	0,032
Óxido de calcio (CaO)	1,26

En un segundo ejemplo de realización, se suministra el sulfato de hierro (II) en forma de caparrosa.

- 25 El 9% del subproducto de la fabricación de TiO₂ se sustituye por una cantidad similar de caparrosa, siendo el 99% sulfato de hierro (II) heptahidratado y el 1% agua.

Material de partida	Porcentaje en peso
Urea	33
Sulfato de amonio	42
Dolomita	5
Amoníaco	3
Sulfato de hierro (II) heptahidratado	9
Ácido sulfúrico	8

- 30 El comportamiento es el mismo, excepto porque se obtiene una mayor fase fusionada en la entrada de la granuladora ya que la caparrosa es completamente soluble y contiene 7 moléculas de agua de hidratación, de modo que la necesidad de agua de granulación es considerablemente menor.

- 35 Otra cuestión a considerar es el control de la temperatura en la secadora, ya que en este caso la temperatura máxima no debe superar los 65°C, puesto que tendría lugar una transición desde sulfato de hierro (II) heptahidratado y monohidratado, produciendo agua libre que sería necesario eliminar.

El aspecto del producto final es similar y la composición resultante es la siguiente:

Parámetros	Resultado (%)
Nitrógeno total	26
Nitrógeno (N) amoniacal	11,3
Nitrógeno (N) ureico	14,6
Óxido de magnesio (MgO)	0,5
Trióxido de azufre (SO ₃)	32,3
Hierro (Fe)	1,7

En un tercer ejemplo de realización, se obtiene un fertilizante complejo.

5 La instalación de fabricación es la misma que en el ejemplo anterior, cambiando las condiciones del procedimiento. En este caso, se introducen otros materiales de partida además de los materiales nitrogenados; como se incluye potasio en la formulación, aumenta la recirculación en el procedimiento de fabricación, de modo que la velocidad de producción es menor.

10 La fabricación tuvo lugar durante 20 horas de funcionamiento ininterrumpido a una velocidad de producto final aproximada de 15 ton/h, con una razón de recirculación / producto final de 3 a 1. Se obtuvieron aproximadamente 300 toneladas de producto final.

Las dosificaciones de materiales de partida usadas fueron las siguientes:

Material de partida	Porcentaje en peso
Urea	24
Sulfato de amonio	26
Hidróxido de magnesio	3
Amoniaco	3
Sulfato de hierro (II) monohidratado	8
Ácido sulfúrico	8
Fosfato de monoamonio	20
Cloruro de potasio	8

15 Se alimentó la amasadora (1) con urea a una velocidad similar a la del ejemplo anterior, 6,5 ton/h, junto con un flujo de 1,8 ton/h del sulfato de hierro monohidratado de TiO_2 y 1 ton/h, de modo que se fusionase la mezcla.

20 Tras la amasadora (1), se llega a la granuladora (2), en la que se introduce el suministro sólido restante, así como el ácido sulfúrico, el amoniaco y la recirculación restantes.

El procedimiento restante es el mismo que en el ejemplo anterior, obteniéndose un producto final con la siguiente composición:

Parámetros	Resultado (en % en peso)
Nitrógeno (N) total	20
Nitrógeno (N) amoniacal	10
Nitrógeno (N) ureico	10
P_2O_5 total	10
P_2O_5 soluble en agua	10
K_2O	5,38
Óxido de magnesio (MgO)	2,25
Hierro (Fe)	1,7
SO_3	33,5
Manganeso (Mn)	0,14
Zinc (Zn)	0,032
Óxido de calcio (CaO)	1,26

25 La esencia de esta invención no se ve afectada por variaciones en los materiales, la forma, el tamaño y la disposición de sus elementos componentes, que se describen de manera no limitativa que debe permitir su reproducción por un experto.

30

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para producir un fertilizante que comprende las siguientes etapas:
 - 5 - mezclar un compuesto de nitrógeno reducido que comprende urea, sulfato de amonio y amoniaco con uno de hierro (II) estable procedente de un subproducto de la producción del compuesto de óxido de titanio y ácido sulfúrico
 - 10 - granular la mezcla a la que se añade sulfato de amonio, amoniaco, un compuesto de magnesio, ácido sulfúrico y agua; produciendo una reacción entre el amoniaco y el ácido sulfúrico libre y después con el sulfato ferroso
 - secar;
 - 15 - enfriar, en el que la temperatura se enfría desde 50°C hasta 40°C;
 - tamizar;
 - 20 - acondicionar con aceites de parafina.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, para producir un fertilizante complejo caracterizado porque en la etapa de granulación se añaden fosfato de amonio, fosfato de diamonio, TSP, SSP, roca de fosfato, cloruro de potasio y sulfato de potasio.
- 25 3. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el subproducto de la producción de óxido de titanio es sulfato de hierro (II) monohidratado o sulfato de hierro (II) heptahidratado.
4. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque cuando el subproducto de compuesto de hierro de la producción de óxido de titanio es sulfato de hierro (II) monohidratado, la etapa de secado se realiza en una secadora con temperaturas de cabeza de 200-300°C y temperaturas de cola de 60-70°C.
- 30 5. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque cuando el subproducto de compuesto de hierro de la producción de óxido de titanio es sulfato de hierro (II) heptahidratado, la etapa de secado tiene lugar a temperaturas inferiores a 65°C.
- 35 6. Fertilizante obtenido mediante el procedimiento reivindicado anteriormente, caracterizado porque comprende en su composición sulfato de amonio ferroso hexahidratado y nitrógeno, nitrógeno amoniacal, nitrógeno ureico, óxido de magnesio, trióxido de azufre, hierro, manganeso y zinc.
- 40 7. Fertilizante según la reivindicación 6, caracterizado porque la composición en % en peso de los elementos reivindicados previamente es :

Parámetros	% en peso
Nitrógeno (N) total	20-30
Nitrógeno (N) amoniacal	9-12
Nitrógeno (N) ureico	10-16
Óxido de magnesio (MgO)	0,1-0,7
Trióxido de azufre (SO ₃)	28-36
Hierro	1,3-2
Manganeso (Mn)	0-0,20
Zinc (Zn)	0-0,10
- 45 8. Fertilizante según la reivindicación 6, caracterizado porque en caso de ser un fertilizante complejo, comprenderá adicionalmente los siguientes componentes P₂O₅, P₂O₅ soluble en agua, K₂O y la composición en % en peso sería:

Parámetros	% en peso
Nitrógeno (N) total	15-25
Nitrógeno (N) amoniacal	5-15
Nitrógeno (N) ureico	5-15
P ₂ O ₅ total	5-15
P ₂ O ₅ soluble en agua	5-15
K ₂ O	3-6
Óxido de magnesio (MgO)	0,5-5
Trióxido de azufre (SO ₃)	28-36
Hierro	1,3-2

ES 2 398 234 T3

Manganeso (Mn)	0-0,20
Zinc (Zn)	0-0,10
Óxido de calcio (CaO)	1-2

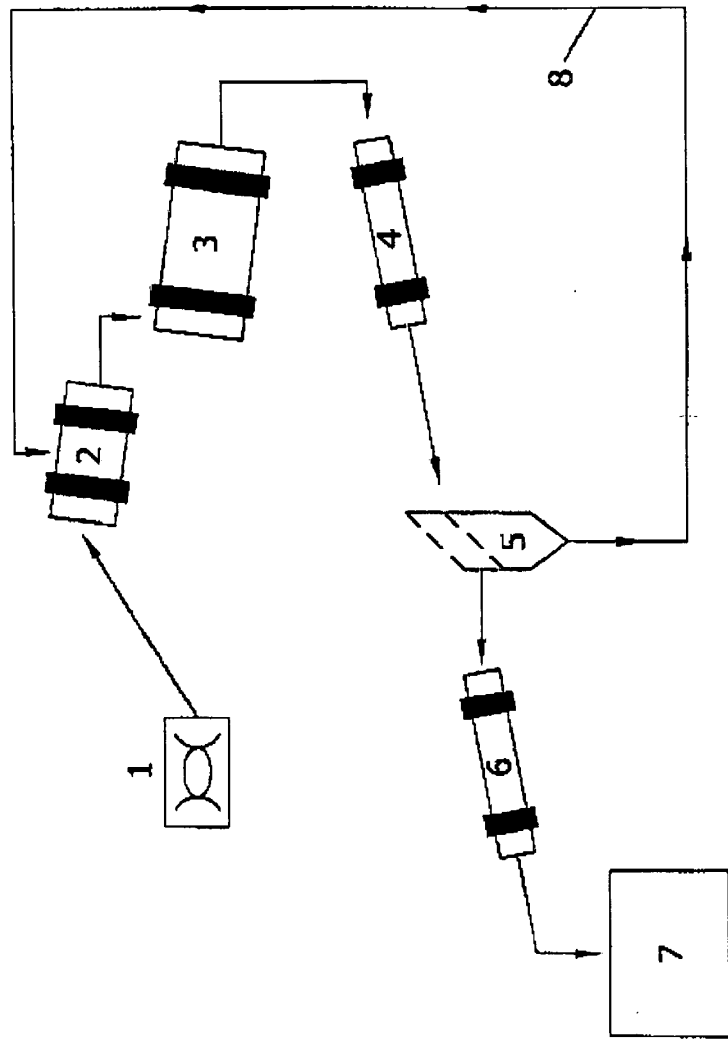


FIG.1