

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 533 224**

51 Int. Cl.:

**C05G 3/06**

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.01.2010 E 10703038 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.03.2015 EP 2382171**

54 Título: **Fertilizantes que contienen azufre y proceso para su preparación**

30 Prioridad:

**29.01.2009 EP 09151602**

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

**08.04.2015**

73 Titular/es:

**SHELL INTERNATIONALE RESEARCH  
MAATSCHAPPIJ B.V. (100.0%)  
Carel van Bylandtlaan 30  
2596 HR Den Haag, NL**

72 Inventor/es:

**ANTENS, JANY BIRGITTA MARIA;  
GARCIA MARTINEZ, RAFAEL ALBERTO;  
LAMBERT, REGINALD;  
O'BRIEN, JASON TREVOR;  
REYNHOUT, MARINUS JOHANNES;  
VERBIST, GUY LODE MAGDA MARIA y  
WOODRUFFE, JOHN**

74 Agente/Representante:

**UNGRÍA LÓPEZ, Javier**

**ES 2 533 224 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**

Fertilizantes que contienen azufre y proceso para su preparación

**5 Campo de la Invención**

La presente invención se refiere a fertilizantes que contienen azufre y a un proceso para la preparación de los mismos.

**10 Antecedentes de la Invención**

En el pasado una gran cantidad de trabajo se ha destinado a la fabricación de fertilizantes que contienen azufre. La demanda mundial en crecimiento de fertilizantes que contienen azufre proviene del descubrimiento de que los rendimientos bajos de los cultivos en ciertos casos pueden estar relacionados con deficiencias de azufre en el suelo. Un ejemplo de una especie con altos requerimientos de azufre es la canola. La canola es un cultivo de temporal importante en Alberta, Canadá, y tiene requerimientos elevados de azufre en cualquier etapa de su crecimiento. Una desventaja del azufre es que puede provocar serias reducciones en el rendimiento y la calidad del cultivo.

Los procesos de fabricación de fertilizantes que contienen azufre del tipo del fosfato de amonio frecuentemente involucran el uso o la incorporación de los sulfatos, véase por ejemplo Patente de Estados Unidos N° 4.377.406, o Patente de Estados Unidos N° 4.762.546. Una desventaja de los sulfatos es que los mismos son muy móviles en el suelo y fácilmente son lixiviados fuera de la zona de la raíz, haciendo que el nutriente del sulfato efectivamente no esté disponible para las plantas.

El azufre elemental no es lixiviado fuera del suelo, como lo son los sulfatos. En lugar de esto, las partículas de azufre elemental del tamaño de micrómetros son oxidadas hasta el azufre del sulfato, que es la forma utilizada por las plantas, por las bacterias del suelo durante la temporada de cultivo. Por consiguiente, el azufre elemental es considerado una forma de liberación lenta del azufre del nutriente de la planta que es menos propenso a la lixiviación fuera de la zona de la raíz de los cultivos. Por lo tanto, es ventajoso tener una gran proporción del azufre en los fertilizantes presentes como el azufre elemental que se encuentra como partículas pequeñas. Además, el azufre elemental ofrece algunos beneficios adicionales en la agricultura, incluyendo su actuación como un fungicida contra ciertos microorganismos, que actúan como un pesticida contra ciertas plagas de las plantas y el suelo, ayudando a la descomposición de los residuos de las plantas y a mejorar la utilización de los nutrientes por el fósforo y el nitrógeno y a reducir el pH de los suelos alcalinos y calcáreos.

Por consiguiente, es ventajoso incorporar azufre en los fertilizantes que contienen azufre como el azufre elemental.

Los procesos para la fabricación de fertilizantes que contienen azufre, donde se usa el azufre elemental, se conocen en la técnica. La mayoría de los métodos involucra la incorporación del azufre fundido en el fertilizante.

En la patente de Estados Unidos N° 5.653.782, se ha descrito un proceso para la fabricación de fertilizantes que contienen azufre, donde un sustrato que contiene partículas del fertilizante se calienta a una temperatura arriba del punto de fusión del azufre y se mezcla con el azufre. De acuerdo con la patente de Estados Unidos N° 5.653.782, el azufre se funde por el calentamiento provisto por las partículas fertilizantes precalentadas, por lo cual se produce un recubrimiento homogéneo sobre las partículas del fertilizante.

La patente de Estados Unidos N° 3.333.939, describe el recubrimiento de los gránulos de fosfato de amonio con el azufre fundido. Los gránulos son recubiertos en una unidad de recubrimiento separada dentro de la cual el azufre es alimentado, poniendo en contacto los gránulos con el azufre fundido o con una solución de polisulfuro de amonio. Subsiguientemente, los gránulos recubiertos son secados.

Alternativamente, la patente de Estados Unidos N° 3.333.939 enseña un proceso para preparar partículas fertilizantes que contienen azufre en las cuales el azufre es interdispersado de principio a fin de las partículas. En este proceso el amoniaco y el ácido fosfórico se deja que reaccionen para formar fosfato de amonio. El fosfato de amonio formado es alimentado hacia un granulador en el cual el mismo se mezcla con urea y azufre seco. Los gránulos obtenidos son secados en un secador.

La desventaja del primer proceso de la patente de Estados Unidos N° 3.333.939 es que el recubrimiento previene una distribución uniforme del sulfato de amonio y el azufre en el suelo. El segundo proceso tiene la desventaja de que requiere el manejo del azufre sólido. El manejo y la molienda del azufre elemental sólido es altamente peligroso debido a la generación de polvo de azufre y a los riesgos de que el polvo de azufre se encienda y provoque explosiones. Como se menciona en una revisión por H. P. Rothbaum et al (New Zealand Journal of Science, 1980, vol. 23, 377), los riesgos de la explosión se deben siempre a que el polvo de azufre es inflamable. Por lo tanto, es necesario un diseño de proceso complejo para asegurar la seguridad del proceso.

La patente de Estados Unidos N° 5.571.303 divulga un proceso para la fabricación de fertilizantes en el cual en primer lugar el amoníaco, el agua y el ácido fosfórico se hacen reaccionar para formar fosfato de amonio. Subsiguientemente, la mezcla de fosfato de amonio/agua se mezcla con el azufre fundido. La mezcla así obtenida se mantiene a temperaturas de 120-150 °C hasta la granulación. Una desventaja de este proceso es la seguridad, es decir que las concentraciones elevadas de azufre en los polvos del proceso pueden conducir a mezclas de polvo-aire potencialmente explosivas.

El documento de patente EP 1560801 A1 divulga un proceso para la fabricación de fertilizantes de fosfato de amonio que contienen azufre, que comprenden una combinación de azufre elemental, en la forma líquida, con amoníaco, ácido fosfórico y agua.

El documento de patente WO 2008/084495 se refiere a una composición agrícola que contiene una cantidad efectiva del ingrediente activo de azufre y al menos un agente de dispersión. Las composiciones como se describen en el documento de patente WO 2008/084496 por lo general tienen un contenido de azufre elevado, es decir, en el intervalo de aproximadamente un 40 % hasta aproximadamente un 98 % en peso (p/p).

El documento de patente WO 90/03350 divulga un corrector del suelo, químico, a base de azufre, en la forma de pelotillas para uso agrícola, el producto comprende polvo de azufre volante, al menos un 3 % en peso de un producto inerte seleccionado del grupo que consiste en arcilla, bentonita, caolín y mezclas de los mismos, y al menos un 0,5 % de un agente humectante, los componentes son mezclados entre sí y sometidos a extrusión en húmedo y subsiguientemente a secado para obtener las pelotillas. Debido a que el documento de patente WO 90/03350 se refiere al manejo del polvo de azufre que es sometido a extrusión (en lugar de la granulación como se utiliza de acuerdo con la presente invención) las enseñanzas de allí no son relevantes para el proceso de acuerdo con la presente invención.

Varios documentos de la técnica anterior, por ejemplo documento de patente GB 1312314, documento de patente WO 97/16396, documento de patente WO 02/090295, Patente de Estados Unidos N° 5.423.897 y Patente de Estados Unidos N° 3.926.841 han divulgado el uso de agentes de recubrimiento, que incorporan agentes tensioactivos, en la reducción de la formación del polvo y la formación de una torta durante el uso y el manejo de fertilizantes del tipo de NPK.

Sin importar las mejoras que se divulgan en la técnica, los problemas con la fabricación de los fertilizantes a base de fosfato que contienen azufre elemental, continúan existiendo. En particular, el polvo y los peligros de explosión que involucran el polvo de azufre elemental continúan siendo de gran interés. Por lo tanto, subsiste una necesidad de fertilizantes y procesos de fabricación para tales fertilizantes que podrían disminuir o aún prevenir los problemas de seguridad experimentados en la técnica.

### Sumario de la Invención

De acuerdo con la presente invención, se proporciona un proceso para la fabricación de composiciones fertilizantes que contienen azufre, el proceso comprende las etapas de:

- a) proporcionar una suspensión de al menos un material fertilizante a base de fosfato seleccionado del grupo que consiste en fosfatos de amonio, compuestos de nitrógeno-fósforo-potasio (NPK) a base de fosfato de amonio, superfosfatos y fosfatos naturales parcialmente acidulados;
- b) poner dicha suspensión en contacto con al menos un agente tensioactivo catiónico o anfótero y una fase líquida o azufre elemental, donde fase líquida del azufre elemental es una suspensión de partículas de azufre en un medio acuoso o comprende azufre fundido, y, cuando la fase líquida del azufre elemental comprende azufre fundido, mantener la temperatura de la mezcla de suspensión, agente tensioactivo y azufre por encima del punto de fusión del azufre; e
- c) introducir la mezcla obtenida en la etapa b) en una unidad granuladora para obtener los gránulos de la composición fertilizante,

donde el azufre elemental está presente en una cantidad en el intervalo de un 1 a un 25 % en peso, en base al peso total de la composición fertilizante y el al menos un agente tensioactivo catiónico o anfotérico está presente en una cantidad en el intervalo de un 0,001 a un 3 % en peso, en base al peso total de la composición fertilizante.

La presente invención también proporciona una composición fertilizante que comprende:

- a) azufre elemental en una cantidad en el intervalo de un 1 a un 25 % en peso, en base al peso total de la composición fertilizante;
- b) al menos un material fertilizante a base de fosfato seleccionado del grupo que consiste en fosfatos de amonio, compuestos de nitrógeno-fósforo-potasio (NPK) a base de fosfato de amonio, superfosfatos y fosfatos naturales parcialmente acidulados, donde el al menos un material fertilizante basado en fosfato está presente en una cantidad de al menos un 50 % en peso, en base al peso total de la composición fertilizante; y
- c) al menos un agente tensioactivo catiónico o anfotérico en una cantidad de un 0,001 a un 3 % en peso, en base

al peso total de la composición fertilizante,

donde el agente tensioactivo catiónico o anfotérico es dispersado de principio a fin de la composición fertilizante.

## 5 Descripción Detallada de la Invención

Ahora se ha encontrado sorprendentemente que una reducción de la concentración del azufre elemental en los polvos generados durante la fabricación y el manejo de los fertilizantes que contienen azufre, y sus riesgos asociados (por ejemplo los riesgos respiratorios y de explosión) pueden ser logrados durante la producción de los fertilizantes a base de fosfato que contienen azufre, si al menos un agente tensioactivo es agregado y dispersado en toda la composición fertilizante durante la producción.

El azufre elemental utilizado en la composición fertilizante y el proceso de la presente invención pueden ser obtenidos a partir de cualquier fuente adecuada. En una realización de la presente invención, el azufre elemental es obtenido de un proceso industrial, tal como la retirada de los componentes de azufre indeseables desde el gas natural.

El azufre elemental utilizado puede ser azufre químico de alta pureza (> 99,9 % de S) como se obtiene del proceso de Claus. Sin embargo, el proceso de la presente invención puede utilizar azufre elemental de una pureza significativamente menor que ésta. Los ejemplos de tales materiales que contienen azufre elemental son una torta del filtro de azufre como se obtiene de las operaciones de filtración y fusión del azufre y el azufre obtenido de varios procesos de retirada del gas de H<sub>2</sub>S, químicos y biológicos. Por lo general tales fuentes de azufre pueden contener en cualquier otra parte en el intervalo de un 30 a un 99,9 % en peso, preferentemente de un 50 a un 99,5 % en peso, más preferentemente de un 60 a un 9,0 % en peso, de azufre.

El azufre elemental está presente en la composición fertilizante en una cantidad en el intervalo de un 1 a un 25 % en peso, en base al peso total de la composición fertilizante, preferentemente en el intervalo de un 2 a un 18 % en peso, más preferentemente en el intervalo de un 5 a un 15 % en peso. La distribución aún más homogénea del azufre en y de principio a fin de los gránulos se logra cuando el contenido de azufre elemental está en el intervalo de un 5 a un 15 %, basado en la composición fertilizante total.

El material fertilizante a base de fosfato utilizado en la composición y el proceso de la presente invención se selecciona del grupo que consiste de fosfatos de amonio, compuestos de nitrógeno-fósforo-potasio a base de fosfato de amonio (NPK), superfosfatos y fosfatos naturales parcialmente acidulados. Los ejemplos de los fosfatos de amonio adecuados son los fosfatos de mono-amonio y los fosfatos de di-amonio. Los superfosfatos adecuados, incluyen, pero no están limitados a superfosfatos normales y superfosfatos triples.

Será evidente para la persona experta que la elección del material fertilizante a base de fosfato dependerá del uso final de la composición fertilizante.

En una realización preferente de la presente invención al menos un material fertilizante a base de fosfato comprende al menos un fosfato de amonio.

Por lo general, el material fertilizante a base de fosfato está presente en una cantidad de al menos un 50 % en peso, preferentemente en un intervalo de un 50 a un 99 % en peso, en base al peso total de la composición fertilizante.

El al menos un agente tensioactivo utilizado en la presente invención es un agente tensioactivo catiónico o uno anfotérico. Como se usan en el presente documento, las expresiones "agente tensioactivo catiónico" y "agente tensioactivo anfotérico" se refieren a compuestos presentes en su forma catiónica o anfotérica así como aquellos que serán convertidos en su forma catiónica o anfotérica (por ejemplo por la protonación o alquilación) in situ.

Los agentes tensioactivos catiónicos adecuados incluyen, pero no están limitados a, agentes tensioactivos catiónicos que contienen nitrógeno. Los agentes tensioactivos catiónicos que contienen nitrógeno generalmente serán seleccionados del grupo de nitrilos alifáticos (RCN), amidas alifáticas (RCONH<sub>2</sub>), aminas alifáticas (por ejemplo RNH<sub>2</sub>, RRNH, R(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N, R(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>N<sup>+</sup>, RR(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>N, R<sub>3</sub>N), poliaminas alifáticas ((RNHR')<sub>n</sub> NH<sub>2</sub>, aminas alifáticas primarias beta (por ejemplo RCH(NH<sub>2</sub>)CH<sub>3</sub>), aminas aril alifáticas de poliaminas alifáticas beta (por ejemplo R(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)NH<sub>2</sub> incluidos los derivados de bencilo (por ejemplo RN(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), eteraminas (por ejemplo ROR'NH<sub>2</sub>) o aminas cíclicas no aromáticas (por ejemplo alquilimidazolininas y alquil morfolininas), o derivados de cualesquiera compuestos listados anteriormente, tales como sus sales, aductos de óxido de etileno o propileno o sales de amonio cuaternario.

Los agentes tensioactivos catiónicos especialmente preferentes son alcoxilatos de aminas grasas representados por la fórmula general R<sup>1</sup>NR<sup>2</sup>R<sup>3</sup>, donde R<sup>1</sup> es una porción alifática que contiene de 12 a 20 átomos de carbono y R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> son cada uno independientemente porciones alifáticas que contienen de 2 a 25 unidades de etoxi/propoxi. Preferentemente R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> son idénticos.

- Los agentes tensioactivos anfotéricos adecuados incluyen, pero no están limitados a, agentes tensioactivos anfotéricos que contienen nitrógeno. Estos pueden ser seleccionados del grupo que consiste de óxidos de amina ( $\text{RNH}_2\text{O}$ ,  $\text{RNH}(\text{CH}_3)\text{O}$ ,  $\text{RN}(\text{CH}_3)_2\text{O}$ ), derivados de betaina (por ejemplo  $\text{RNH}(\text{CH}_2\text{CO}_2)$   $\text{RN}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CO}_2)$  o  $\text{RN}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{CO}_2)$ ), alquilamido-propilbetaínas (por ejemplo  $\text{RCONHR}'\text{N}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{CO}_2)$ ), sulfatínas (por ejemplo  $\text{RN}(\text{CH}_3)_2\text{R}'\text{SO}_3$  o  $\text{RCONHR}'\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{SO}_3$ ), Lecitinas (por ejemplo  $(\text{CH}_3)_3\text{NR}'\text{OP}(\text{O})_2\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OCO}_2\text{R})\text{CH}_2\text{OCO}_2\text{R}$  o derivados de los mismos hidrolizados parcialmente) o derivados de cualquiera de los compuestos listados anteriormente, tales como sus sales, aductos del óxido de etileno o propileno o sales de amonio cuaternario.
- Como se usa en el presente documento, R representa radicales alifáticos sustituidos o no sustituidos de 8 a 22, preferentemente de 12 a 20, más preferentemente de 16 a 20 átomos de carbono, R' representa un radical alquilo de 2 a 4 átomos de carbono y n representa un número entero de 1 a 3.
- Preferentemente, al menos un agente tensioactivo se selecciona de las aminas alifáticas (por ejemplo  $\text{RNH}_2$ ,  $\text{RRNH}$ ,  $\text{R}(\text{CH}_3)_2\text{N}$ ,  $\text{R}(\text{CH}_3)_3\text{N}^+$ ,  $\text{RR}(\text{CH}_3)\text{N}$ ,  $\text{R}_3\text{N}$ ) y sus aductos de óxido de etileno o propileno. En una realización particularmente preferente de la presente invención, al menos un agente tensioactivo es un aducto de óxido de etileno o propileno de una amina alifática, donde R es un radical alifático que contiene en el intervalo de 12 a 20 átomos de carbono, más preferentemente de 16 a 20 átomos de carbono. En esta realización el aducto de óxido de etileno o propileno de una amina alifática es más preferentemente el aducto de óxido de etileno o propileno de una amina sebosa.
- El al menos un agente tensioactivo está presente en una cantidad de al menos un 0,001 % en peso, más preferentemente al menos un 0,005 % en peso, aún más preferentemente al menos un 0,008 % en peso, todavía aún más preferentemente al menos un 0,01 % en peso con respecto al peso de la composición fertilizante total. El al menos un agente tensioactivo está presente en una cantidad como máximo de un 3 % en peso, preferentemente como máximo de un 2 % en peso, más preferentemente de un 0,1 % en peso, aún más preferentemente como máximo de un 0,09 % en peso, todavía más preferentemente como máximo de un 0,08 % en peso, aún más preferentemente como máximo de un 0,07 % en peso y todavía aún más preferentemente como máximo de un 0,05 % en peso con respecto al peso de la composición fertilizante total.
- Otros ingredientes pueden ser incorporados en la composición fertilizante de la presente invención, para adaptar la composición fertilizante a su uso final propuesto. Los ejemplos incluyen los micronutrientes de las plantas tales como boro, selenio, sodio, cinc, manganeso, hierro, cobre, molibdeno, cobalto, calcio, magnesio y combinaciones de los mismos. Estos nutrientes pueden ser suministrados en la forma elemental o en la forma de sales, por ejemplo como sulfatos, nitratos, óxidos o haluros. De ésta manera, los gránulos enriquecidos en los nutrientes de las plantas son obtenidos. La cantidad de los micronutrientes de las plantas depende del tipo de fertilizante necesario y está por lo general en el intervalo de un 0,1 a un 5 % en peso, en base al peso total de los gránulos.
- En el proceso de la presente invención, la suspensión de al menos un material fertilizante a base de fosfato Por lo general es una suspensión en agua. Esta puede ser formada mezclando el material fertilizante a base de fosfato requerido o los materiales y el agua o puede ser formado por la producción in-situ del material fertilizante a base de fosfato en un medio acuoso.
- Un ejemplo de este último es la producción de un fosfato de amonio u otro compuesto de NPK a base de fosfato haciendo reaccionar el amoniaco, el ácido fosfórico y el agua en una unidad del reactor. En tal realización de la presente invención, el ácido fosfórico es fabricado por lo general haciendo reaccionar el ácido sulfúrico con el fosfato natural o el ácido fosfórico que está disponible en el mercado. Para evitar la introducción de agua de proceso en exceso, el amoniaco puede ser introducido como una solución acuosa concentrada o como amoniaco líquido o gaseoso anhidro, preferentemente como amoniaco anhidro. La ventaja de tener una mezcla con una cantidad tan pequeña de agua como sea posible es que cualquier cantidad de agua adicional introducida en un proceso fertilizante debe ser manejada en el proceso y eliminada en una etapa posterior. Preferentemente, el contenido de agua en la mezcla de fosfato de amonio es mantenido tan bajo como sea posible, preferentemente en el intervalo de un 10 a un 20 % en peso en base al peso total de la mezcla, más preferentemente en el intervalo de un 12 a un 15 % en peso con base en el peso total de la mezcla.
- Las cantidades del amoniaco y el ácido fosfórico son ajustadas para lograr una suspensión que se puede bombear, adecuada para la granulación y el grado del producto final deseado. Para la producción del fosfato de monoamonio que contiene azufre (S-MAP), la relación molar del nitrógeno con respecto al fósforo es mantenida por lo general entre los valores en el intervalo de 0,4 a 0,7 cuando se utiliza un modo de "concentración hacia delante" y en el intervalo de 1,2 a 1,5 cuando se utiliza un modo de "concentración hacia atrás". En ambos casos la relación molar del nitrógeno con respecto al fósforo es ajustada a 1. Para la producción del difosfato de amonio que contiene azufre (S-DAP) la relación molar del nitrógeno con respecto al fósforo es mantenida por lo general en el intervalo de 1,2 a 1,5, ajustado a un valor en el intervalo de 1,8 a 2,0 para el producto final.
- Por lo general, la reacción se lleva a cabo a presión atmosférica y a las temperaturas en el intervalo desde 100 °C hasta 150 °C. Preferentemente, el agua o el ácido sulfúrico son agregados a la unidad del reactor para controlar la

temperatura de la mezcla. Por lo general, el agua puede ser agregada cuando una reducción de la temperatura es necesaria y el ácido sulfúrico puede ser agregado cuando un incremento de la temperatura es necesario y cuando algo del azufre del sulfato es deseable en la composición fertilizante final.

5 En una realización de la presente invención, la fase líquida que comprende azufre comprende una suspensión de partículas de azufre en un medio acuoso (tal como agua, una solución de fosfato de amonio, ácido fosfórico, sulfato de amonio o una combinación de los mismos). En esta realización, por lo general, las partículas de azufre son dispersadas o suspendidas en la suspensión. Preferentemente, las partículas de azufre tienen un tamaño de al menos 0,5 micrómetros, preferentemente de al menos 5,0 micrómetros, más preferentemente de al menos 10,0 micrómetros, aún más preferentemente de al menos 30 micrómetros. Preferentemente, las partículas de azufre tienen un tamaño como máximo de 250 micrómetros, preferentemente como máximo de 200 micrómetros, más preferentemente como máximo de 150 micrómetros, todavía más preferentemente como máximo de 100 micrómetros. Para evitar la retirada del agua en exceso en una etapa posterior en el proceso, el contenido de agua en la suspensión de azufre por lo general es mantenido tan bajo como sea posible, preferentemente en el intervalo de un 10 a un 40 % en peso en base al peso total de la mezcla, más preferentemente en el intervalo de un 15 a un 30 % en peso en base al peso total de la suspensión. En el caso en donde las partículas de azufre están suspendidas en la suspensión, la suspensión de azufre preferentemente es agitada o mezclada en un aparato adecuado para homogeneizar la suspensión antes de la introducción de la misma en el proceso de fabricación.

20 En ésta realización, se prefiere que la suspensión de azufre contenga las partículas de azufre que son dispersadas en el medio acuoso. Este tipo de suspensión, referida hasta ahora como una suspensión de azufre dispersada o emulsionada, comprende partículas de azufre dispersadas en un medio acuoso, preferentemente partículas de azufre del tamaño de micrómetros, dispersadas en un medio acuoso. Las partículas de azufre son mantenidas adecuadamente en dispersión por medio de la adición de un emulsionador y/o un modificador de la viscosidad adecuado para obtener una suspensión que se puede bombear. Los emulsionadores y los modificadores de la viscosidad adecuados ya son conocidos en la técnica y no van a ser críticos para la invención. Una ventaja de la utilización de partículas dispersadas de azufre es que la sedimentación de las partículas de azufre es mantenida en un mínimo y el azufre es distribuido más homogéneamente de principio a fin del medio acuoso. Por consiguiente, la necesidad de la agitación o mezclado previo a la introducción de la suspensión de azufre en la unidad del reactor es reducida. Por lo general, la suspensión es introducida por el bombeo de la suspensión a partir de una unidad de depósito de la suspensión de azufre hacia una unidad del reactor.

En una realización preferente de la presente invención, la fase líquida que comprende azufre comprende azufre fundido. El azufre fundido puede ser obtenido a partir del azufre sólido, por la fusión en un aparato de fusión adecuado, por ejemplo un aparato fundidor tubular.

El uso del azufre fundido es ventajoso cuando el azufre es obtenido en el estado fundido a partir de un proceso industrial. Los procesos para la retirada de los componentes de azufre indeseables del gas natural usualmente producen azufre en el estado fundido y el uso de éste azufre fundido directamente en el proceso de fabricación del fertilizante de acuerdo con la invención evita la necesidad de etapas adicionales, tales como la conformación y la molienda del azufre, para obtener una suspensión de azufre. Una ventaja adicional de la utilización del azufre fundido es que nada de agua adicional es introducida en el proceso de fabricación del fertilizante. Cuando se agrega azufre elemental en el estado fundido, la temperatura de la mezcla que contiene azufre preferentemente es mantenida arriba del punto de fusión del azufre, preferentemente a temperaturas en el intervalo de 115 °C a 150 °C. En un proceso habitual, el azufre fundido es agregado hacia un reactor a esta temperatura, antes que la mezcla de reacción sea introducida en un granulador.

Al menos un agente tensioactivo puede ser provisto en cualquier forma adecuada para el mezclado con el azufre en una fase líquida y/o la suspensión de al menos un material fertilizante a base de fosfato.

El al menos un agente tensioactivo puede ser agregado al azufre en una fase líquida, antes de que sea puesto en contacto con al menos un material fertilizante a base de fosfato. Alternativamente, al menos un agente tensioactivo puede ser agregado directamente a la suspensión de al menos un material fertilizante a base del fosfato antes o después que el mismo sea puesto en contacto con el azufre o puede ser agregado directamente al granulador.

En una realización preferente de la presente invención el al menos un agente tensioactivo es agregado directamente a la suspensión de al menos un material fertilizante a base de fosfato.

La referencia en el presente documento a un granulador es a un dispositivo para formar gránulos o pelotillas de un producto fertilizante. Los granuladores utilizados comúnmente se describen en Perry's Chemical Engineers' Handbook, capítulo 20 (1997). Los granuladores preferentes son granuladores de tambor rotatorio o granuladores de bandeja. Por lo general, la mezcla es bombeada y distribuida sobre un lecho giratorio del material en un granulador de tambor rotatorio. En el granulador, son formados los gránulos.

65 El azufre en las composiciones fertilizantes que contienen azufre de acuerdo con la invención puede ser incorporado en gránulos que comprenden al menos un material fertilizante a base de fosfato, o el azufre puede ser distribuido

sobre los gránulos, o el azufre puede ser incorporado tanto en los gránulos como puede ser distribuido sobre los gránulos.

5 La referencia en el presente documento a los gránulos es a partículas discretas. Estas partículas comprenden el al menos un material fertilizante a base de fosfato, el al menos un agente tensioactivo y azufre elemental.

10 El al menos una agente tensioactivo es dispersado de principio a fin de la composición fertilizante. Es decir, el al menos un agente tensioactivo es incorporado de principio a fin de los gránulos y no existe solamente en una capa superficial.

Opcionalmente, el agua y el vapor también pueden ser alimentados al granulador para controlar la temperatura del proceso de granulación cuando sea necesario.

15 Las partículas fertilizantes recicladas y/o amoniaco adicional, pueden ser agregados a la unidad granuladora. Las partículas fertilizantes recicladas agregan agentes de granulación y de nucleación. Las mismas son obtenidos del producto fertilizante final. Adecuadamente las mismas tienen tamaños de partículas pequeños (así llamados finos fuera de los requerimientos especificados). El reciclaje de los materiales finos también se describe en la Patente de Estados Unidos N° 3.333.939.

20 Los gránulos de las composiciones fertilizantes que contienen azufre, obtenidos después de la etapa de granulación son secados opcionalmente en una unidad de secado. En una realización preferente, los gránulos son secados con exposición al aire en la unidad secadora, por lo cual se evita la necesidad de equipo de secado adicional. Alternativamente, las unidades de secado donde la transferencia de calor por secado es efectuada por el contacto directo entre el sólido húmedo y los gases húmedos, son utilizadas, por lo cual se hace posible una etapa de secado más rápida. Por lo general, la unidad de secado es un secador rotatorio.

30 En un proceso preferente de acuerdo con la invención, los gránulos son clasificados por su tamaño en una unidad de clasificación (tamización) para lograr una distribución de tamaño más uniforme. Por lo general, los gránulos sobredimensionados son triturados hasta menos de 1 mm y en compañía de los gránulos subdimensionados son regresados al granulador como un material así llamado de reciclaje (o de "finos fuera de los requerimientos especificados"). Un intervalo de tamaño preferente para los gránulos está en el intervalo de 1,5 a 5,0 mm, más preferentemente en el intervalo de 2 a 4 mm, expresado como el diámetro promedio de los gránulos. El uso de gránulos que caen dentro este intervalo es más probable que haga posible una distribución más uniforme de los ingredientes del fertilizante en el suelo después de la aplicación de los gránulos al suelo.

35 Se apreciará que los parámetros del proceso en la unidad del reactor y en la unidad granuladora tienen que ser ajustados dependiendo de los productos deseados.

40 Después de un proceso de fabricación habitual de acuerdo con la invención, las composiciones fertilizantes que contienen azufre, opcionalmente enriquecidas en los nutrientes de la planta, son obtenidas.

### Ejemplos

45 Los siguientes Ejemplos no limitativos ilustrarán la invención. Los Ejemplos 1 y 2 no son de acuerdo con la presente invención (sin el uso de un agente tensioactivo), mientras que los Ejemplos 3-10 son de acuerdo con la presente invención. Los Ejemplos son llevados a cabo como sigue:

#### Ejemplos 1 y 2 (no de acuerdo con la presente invención)

50 Durante cada ejemplo, el ácido fosfórico fue alimentado en un pre-neutralizador (PN). El amoniaco fue introducido entonces en el PN. El azufre elemental fundido (ES) fue preparado en un tanque separado y se deja que tenga un sobreflujo hacia la parte superior del PN por gravedad a través de la línea de sobreflujo. La temperatura promedio del azufre fundido mantenida de principio a fin del programa de prueba fue de aproximadamente 135 °C.

55 La suspensión de fosfato de amonio/ES resultante fue transferida entonces desde el PN hasta un granulador de tambor. El amoniaco gaseoso fue alimentado al granulador por medio de un dispersor sumergido bajo el lecho giratorio del material en el granulador. El material de reciclaje también fue alimentado al granulador. El material de reciclaje consistió de la fracción de tamaño inferior desde los tamices y las fracciones sobredimensionadas trituradas. Cuando sea necesario, para controlar la granulación, un material del tamaño del producto fue desviado de regreso al granulador.

60 El material granular, húmedo, desde el granulador, fue descargado hacia un secador rotatorio que opera a una velocidad rotatoria de 7 rpm. Un colector del polvo del tipo de ciclón estuvo localizado en el conducto del aire de proceso entre la descarga del secador y el ventilador de salida.

65

El material fue transferido desde el secador hasta un sistema de tamices que se hacen vibrar mecánicamente para producir un material del producto entre 2,36 mm y 4,00 mm. El material sobredimensionado del sistema de tamices fue dirigido hacia un molino de cadenas. El material triturado que se descarga desde el molino de cadenas fue regresado al sistema de tamices. El material de tamaño más pequeño del sistema de tamices se regresó al  
5 granulador junto con una fracción controlada del material del tamaño del producto para mantener una granulación óptima. La fracción del tamaño del producto desde el sistema de tamices fue alimentada a un enfriador rotatorio.

El aparato también fue equipado con un sistema de polvo fugitivo para coleccionar las muestras del polvo. Las entradas del ciclón del polvo fugitivo y del ciclón del secador, fueron muestreadas dos veces durante periodos de 4 horas  
10 cada uno. Las muestras fueron analizadas para determinar el contenido de azufre en el polvo coleccionado.

Las muestras de la corriente de aire fueron analizadas para verificar el contenido de azufre total (TS) y de azufre del sulfato ( $\text{SO}_4^{+}\text{-S}$ ). Los valores de ES fueron obtenidos restando los valores del azufre del fosfato ( $\text{SO}_4^{+}\text{-S}$ ) de los  
15 valores del azufre total (TS).

#### Ejemplos 3 y 4

Estos Ejemplos se llevaron a cabo de acuerdo con el método de los Ejemplos 1 y 2, anteriores, excepto que Toximul TA5 (un agente tensioactivo catiónico basado en el etoxilato de amina sebosa, disponible de Stepan Company  
20 (Northfield, IL, USA)) se agrega directamente a la suspensión de PN utilizando una bomba peristáltica para lograr una concentración deseada de un 0,02 % en peso en el producto final.

Los resultados para cada uno de los cuatro ejemplos 1-4 son mostrados en la Figura 1, que demuestra las relaciones del azufre elemental entre el subflujo del ciclón y el producto de los Ejemplos 1 a 4.  
25

#### Ejemplos 5, 6, 7 y 8

El proceso de los Ejemplos 3 y 4 fue repetido excepto que el Toximul TA5 fue agregado directamente a la suspensión de PN utilizando una bomba peristáltica para lograr las concentraciones deseadas mostradas en las  
30 Figuras 2 y 3 en el producto final.

La Figura 2 muestra la relación del azufre total entre los sobreflujos del ciclón y el producto para un intervalo de las concentraciones del agente tensioactivo (es decir Toximul TA5) como se utiliza en los Ejemplos 2 (0 % en peso), 4 (0,02 % en peso), 5 (0,001 % en peso), 6 (0,01 % en peso), 7 (0,3 % en peso) y 8 (0,055 % en peso), tanto para los  
35 sobreflujos del secador (Serie 1) como del ciclón del polvo fugitivo (Serie 2). El azufre total se refiere a la suma del azufre elemental y el azufre del sulfato.

La Figura 3 ilustra la distribución del tamaño de partícula promedio de las partículas de azufre para diferentes concentraciones del agente tensioactivo (es decir Toximul TA5) como se utiliza en los ejemplos 2, 4, y 6-8. Los  
40 tamaños fueron calculados mientras que se utilizan las mediciones llevadas a cabo por la técnica de SEM (microscopía de barrido electrónico).

#### Ejemplo 9

El proceso de los Ejemplos 1 y 2 fue repetido, excepto que Ethomeen T/25 (un agente tensioactivo no iónico basado en etoxilato de amina sebosa, disponible de AkzoNobel Surface Chemistry AB (Stenungsund, Suecia)) se agregó  
45 directamente a la suspensión de PN utilizando una bomba peristáltica para lograr una concentración de un 0,057 % en peso, en base al peso total de la composición fertilizante.

#### Ejemplo 10

El proceso de los Ejemplos 1 y 2 fue repetido, excepto que Biosoft N1-5 (un agente tensioactivo no iónico basado en el etoxilato de alcohol, disponible de Stepan Company (Northfield, IL, USA)) se agregó directamente a la suspensión  
55 de PN utilizando una bomba peristáltica para lograr una concentración de un 0,03 % en peso, en base al peso total de la composición fertilizante.

La Figura 4 muestra las relaciones del azufre elemental entre los subflujos del ciclón del secador y el producto para los ejemplos 2, 4, 9 y 10.

#### Análisis

Como se puede aprender de la Figura 1, las relaciones del azufre elemental entre los subflujos del ciclón y el producto de la composición fertilizante es significativamente inferior para los Ejemplos 3 y 4 de acuerdo con la  
65 presente invención (que contiene Toximul TA5 como un agente tensioactivo) cuando se compara con los Ejemplos 1 y 2. Por consiguiente, la concentración del azufre elemental en los polvos del proceso generados en los procesos de los Ejemplos 3 y 4 es significativamente inferior, conduciendo a riesgos de explosión y de polvo de azufre reducidos.

5 La Figura 2 muestra la relación del azufre total entre los sobreflujos del ciclón para un intervalo de concentraciones del agente tensioactivo (es decir Toximul TA5), como es utilizado en los Ejemplos 2 y 4-8, tanto para los sobreflujos del secador (Serie 1) como del ciclón del polvo fugitivo (Serie 2). El azufre total se refiere a la suma del azufre elemental y del azufre del sulfato. Como se puede aprender de la Figura 2, se prefiere de acuerdo con la presente invención que el agente tensioactivo esté presente en una cantidad de al menos un 0,001 % en peso, con respecto al peso de la composición fertilizante total.

10 La Figura 3 muestra la distribución del tamaño de partícula promedio de las partículas de azufre dentro de los gránulos fertilizantes (para los Ejemplo 2, 4 y 6-8). Como se puede aprender de la Figura 3, una reducción significativa (entre aproximadamente 30 y un 50 %) del tamaño de partícula de azufre más grande dentro de la matriz fertilizante es obtenida. Por consiguiente, la presente invención conduce a una mejora importante de la distribución del tamaño de partícula, haciéndola más adecuada para los usos agronómicos bajo ciertas condiciones climáticas, permitiendo que el azufre elemental se oxide de un modo sincronizado a través del ciclo de vida de la planta.

15 La Figura 4 muestra las relaciones del azufre elemental para el subflujo del ciclón del secador para los Ejemplos 2 (no de acuerdo con la presente invención porque no contiene un agente tensioactivo), 4, 9 y 10. De la Figura 4, se puede concluir que el efecto de la presente invención puede ser logrado sobre una amplia gama de los agentes tensioactivos.

20

## REIVINDICACIONES

1. Un proceso para la fabricación de composiciones fertilizantes que contienen azufre, comprendiendo dicho proceso las etapas de:
- 5 a) proporcionar una suspensión de al menos un material fertilizante a base de fosfato seleccionado del grupo que consiste en fosfatos de amonio, compuestos de nitrógeno-fósforo-potasio (NPK) a base de fosfato de amonio, superfosfatos y fosfatos naturales parcialmente acidulados;
- 10 b) poner la suspensión en contacto con al menos un agente tensioactivo catiónico o anfotérico y una fase líquida de azufre elemental; donde fase líquida del azufre elemental es una suspensión de partículas de azufre en un medio acuoso o comprende azufre fundido, y, cuando la fase líquida del azufre elemental comprende azufre fundido, mantener la temperatura de la mezcla de suspensión, agente tensioactivo y azufre por encima del punto de fusión del azufre; e
- 15 c) introducir la mezcla obtenida en la etapa b) en una unidad granuladora para obtener gránulos de la composición fertilizante, donde el azufre elemental está presente en una cantidad en el intervalo de un 1 a un 25 % en peso y el al menos un agente tensioactivo catiónico o anfotérico está presente en una cantidad en el intervalo de un 0,001 a un 3 % en peso, en base al peso total de la composición fertilizante.
- 20 2. Un proceso tal como se reivindica en la reivindicación 1, donde el al menos un agente tensioactivo catiónico o anfotérico es un agente tensioactivo catiónico que contiene nitrógeno o un agente tensioactivo anfotérico que contiene nitrógeno.
3. Un proceso tal como se reivindica en la reivindicación 1 o la reivindicación 2, donde la fase líquida del azufre elemental comprende azufre fundido.
- 25 4. Un proceso tal como se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde el al menos un agente tensioactivo catiónico o anfotérico comprende un aducto de óxido de etileno o propileno de una amina alifática, conteniendo dicha amina alifática de 12 a 20 átomos de carbono.
- 30 5. Un proceso tal como se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, donde el al menos un agente tensioactivo catiónico o anfotérico está presente en una cantidad en el intervalo de un 0,001 % en peso a un 0,05 % en peso con respecto al peso de la composición fertilizante total.
- 35 6. Una composición fertilizante que comprende:
- a) azufre elemental en una cantidad en el intervalo de un 1 a un 25 % en peso, en base al peso total de la composición fertilizante;
- 40 b) al menos un material fertilizante a base de fosfato seleccionado del grupo que consiste en fosfatos de amonio, compuestos de nitrógeno-fósforo-potasio (NPK) a base de fosfato de amonio, superfosfatos y fosfatos naturales parcialmente acidulados; donde el al menos un material fertilizante basado en fosfato está presente en una cantidad de al menos un 50 % en peso, en base al peso total de la composición fertilizante; y
- 45 c) al menos un agente tensioactivo catiónico o anfotérico en una cantidad en el intervalo de un 0,001 a un 3 % en peso, en base al el peso total de la composición fertilizante, donde el agente tensioactivo catiónico o anfotérico es dispersado de principio a fin de la composición fertilizante.
7. Una composición fertilizante tal como se reivindica en la reivindicación 6, donde el al menos un agente tensioactivo catiónico o anfotérico comprende un agente tensioactivo catiónico que contiene nitrógeno.
- 50 8. Una composición fertilizante tal como se reivindica en la reivindicación 7, donde el al menos un agente tensioactivo catiónico comprende un aducto de óxido de etileno o propileno de una amina alifática, conteniendo dicha amina alifática de 12 a 20 átomos de carbono.
9. Una composición fertilizante tal como se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 8, donde el al menos un agente tensioactivo catiónico o anfotérico está presente en una cantidad en el intervalo de un 0,001 % en peso a un 0,05 % en peso con respecto al peso de la composición fertilizante total.
- 55 10. Una composición fertilizante tal como se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 9, donde el azufre elemental está presente en la forma de partículas que tienen un tamaño en el intervalo de 1 a 200 micrómetros, preferentemente 5 a 150 micrómetros, más preferentemente 30 a 100 micrómetros.
- 60

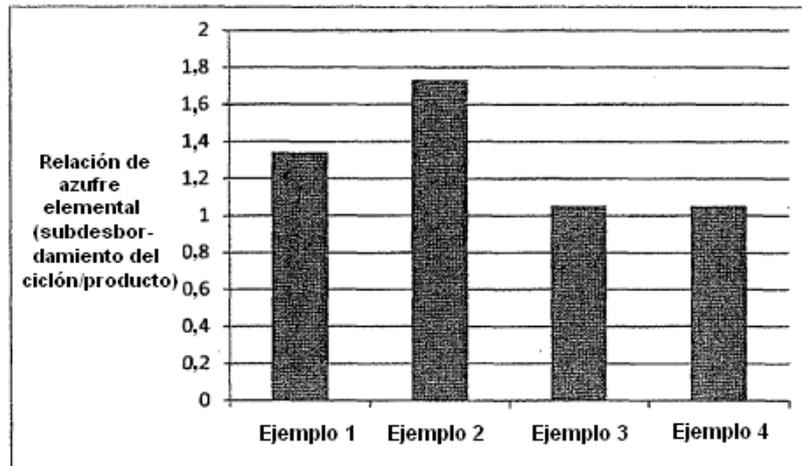


Figura 1 - Relaciones de azufre elemental para el secador ciclón, Ejemplos 1-4.

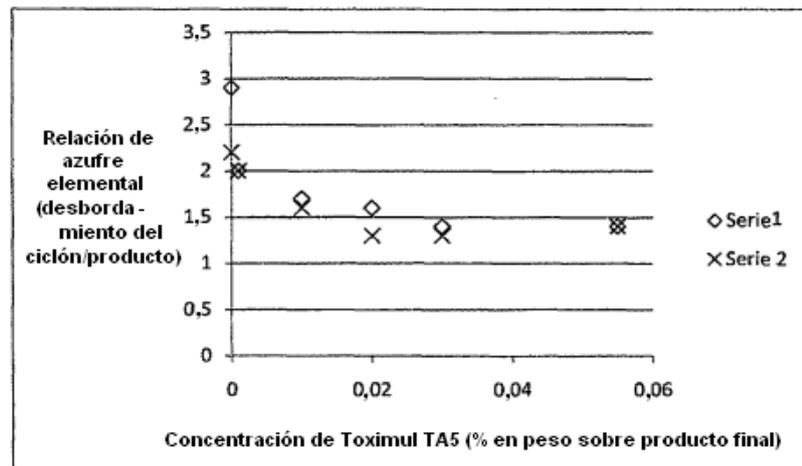


Figura 2 - relaciones de azufre total para desbordamientos de ciclón del secador (Serie 1) y polvo fugitivo (Serie 2) para diferentes concentraciones de Toximul TA-5.

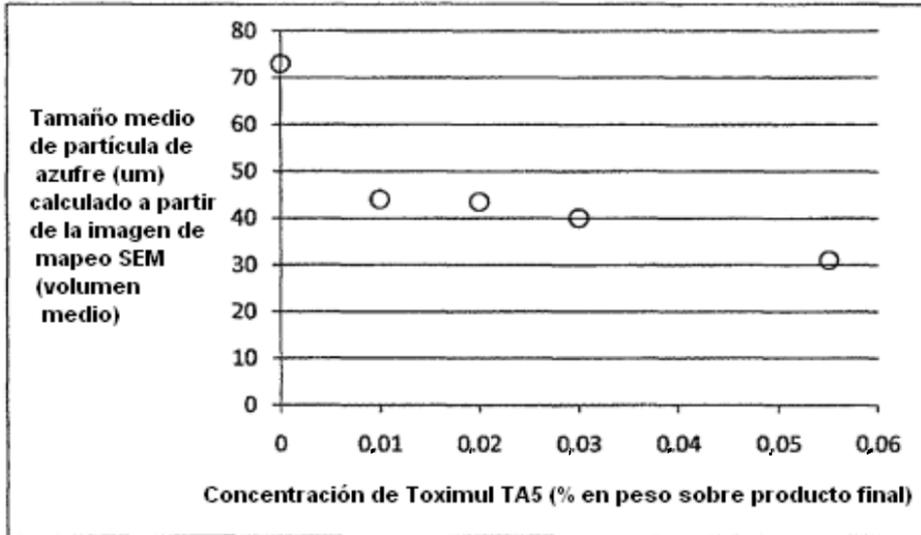


Figura 3 - Tamaño medio de partícula de azufre en los gránulos de fertilizante, para diferentes concentraciones de Toximul TA-5

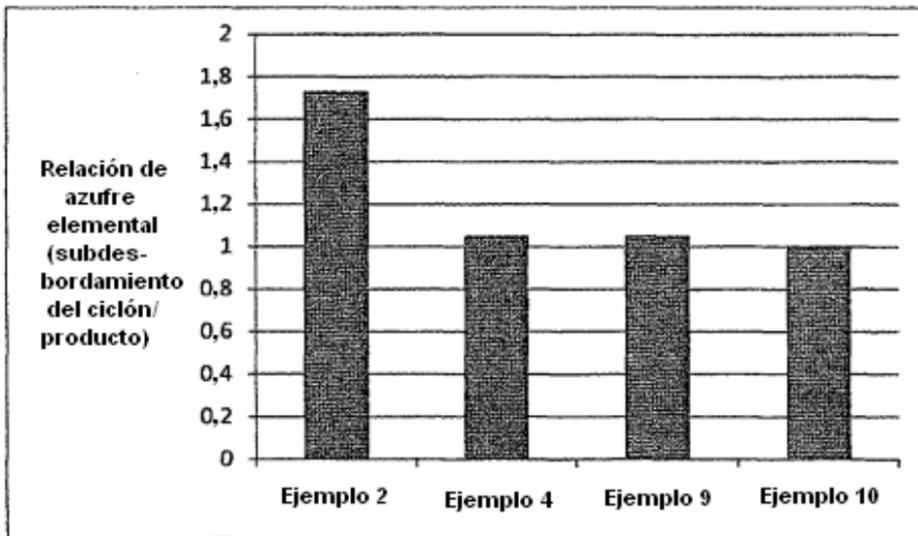


Figura 4 - Relaciones elementales de azufre para el sub desbordamiento del ciclón para diferentes aditivos de agente tensioactivo.