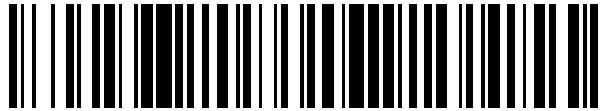


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 534 128**

51 Int. Cl.:

**C05G 3/00** (2006.01)

**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 10701382 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.03.2015 EP 2382170**

54 Título: **Fertilizantes que contienen azufre y proceso para la preparación de los mismos**

30 Prioridad:

**29.01.2009 EP 09151604**

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

**17.04.2015**

73 Titular/es:

**SHELL INTERNATIONALE RESEARCH  
MAATSCHAPPIJ B.V. (100.0%)  
Carel Van Bylandtlaan 30  
2596 HR The Hague, NL**

72 Inventor/es:

**ANTENS, JANY BIRGITTA MARIA;  
ASHTEKAR, SUNIL;  
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 2 534 128 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 la preparación de los mismos

**5 Campo de la invención**

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

**Antecedentes de la Invención**

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

15 Los procesos de fabricación de fertilizantes que contienen azufre del tipo fosfato de amonio comúnmente incluyen el uso o incorporación de sulfatos, véase, por ejemplo, US 4,377,406, o US 4,762,546. Una desventaja de los sulfatos es que son muy móviles en el suelo y lixivian fácilmente fuera de la zona de la raíz, haciendo de manera efectiva que el nutriente de sulfato no esté disponible para las plantas.

20 El azufre elemental no es lixiviado del suelo, como lo son los sulfatos. En su lugar, las partículas de azufre elemental en tamaño de micras son oxidadas a azufre de sulfato, que es la forma utilizada por las plantas, por bacterias del suelo durante la temporada de cosecha. El azufre elemental es, entonces, considerado como una forma de liberación lenta de azufre de nutrientes vegetales que es menos propensa a lixiviar fuera de la zona de raíz de los cultivos. Por lo tanto, es adecuado hacer que una gran proporción del azufre en fertilizantes esté presente como azufre elemental. Además, el azufre elemental ofrece ciertos beneficios adicionales en la agricultura, incluyendo actuar como un fungicida contra ciertos microorganismos, actuar como un plaguicida contra ciertas plagas de suelo y plantas, ayudar a la descomposición de residuos vegetales y mejorar la utilización de nutrientes de fósforo y nitrógeno y reducir el pH de suelos alcalinos y calcáreos.

25 Así, es adecuado incorporar azufre en fertilizantes que contengan azufre como azufre elemental presente como partículas pequeñas.

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

35 En US 5,653,782, se ha descrito un proceso para la fabricación de fertilizantes que contienen azufre, en donde un substrato que contiene partículas fertilizantes se calienta hasta una temperatura por arriba del punto de fusión del azufre y se mezcla con azufre. De acuerdo con US 5,653,782, el azufre se funde por el calor proporcionado por las partículas de fertilizante precalentadas, produciendo de esta manera un recubrimiento homogéneo en las partículas fertilizantes.

40 US 3,333,939, describe el recubrimiento de gránulos de fosfato de amonio con azufre fundido. Los gránulos se recubren en una unidad de recubrimiento separada en la cual se alimenta el azufre, al poner en contacto los gránulos con azufre fundido o con una solución de polisulfuro de amonio. Posteriormente, los gránulos recubiertos son secados.

45 Como alternativa, US 3,333,939 enseña un proceso para preparar partículas fertilizantes que contienen azufre en el cual el azufre se intercala a través de las partículas. En este proceso amoníaco y ácido fosfórico se dejan reaccionar para formar fosfato de amonio. El fosfato de amonio formado es alimentado en un granulador en el cual se mezcla con urea y azufre seco. Los gránulos obtenidos se secan en una secadora.

50 La desventaja del primer proceso de US 3,333,939 es que el recubrimiento impide una distribución uniforme de sulfato de amonio y azufre en el suelo. El segundo proceso tiene la desventaja de que requiere el manejo de azufre sólido. El manejo y molienda de azufre elemental sólido es altamente peligroso debido a la generación de polvo de azufre y riesgos de incendios y explosiones por polvo de azufre. Como se menciona en una revisión por H.P. Rothbaum et al (New Zeland Journal of Science, 1980, vol. 23, 377), los peligros de explosión siempre son debidos al polvo de azufre que es inflamable. Por lo tanto, es necesario un diseño de proceso complejo para asegurar la seguridad del proceso.

55 US 5,571,303 describe un proceso para la fabricación de fertilizantes en el cual primero amoníaco, agua y ácido fosfórico se hacen reaccionar para formar fosfato de amonio. Posteriormente, la mezcla de fosfato de amonio/agua se mezcla con azufre fundido. La mezcla obtenida de esta manera se mantiene a temperaturas de 120-150°C hasta la granulación. Una desventaja de este proceso es la seguridad, que representa que las concentraciones de azufre

elevadas en los polvos de proceso pueden llevar a mezclas de polvo-aire potencialmente explosivas.

EP 1560801 A1 describe un proceso para la fabricación de fertilizantes de fosfato de amonio que contienen azufre, que comprende combinar azufre elemental, en forma líquida, con amoníaco, ácido fosfórico y agua.

5 Varios documentos de la técnica anterior, por ejemplo, GB 1312314, US 2002/0139158, WO 97/16396, WO 02/090295, US 5,423,897 y US 3,926,841 han descrito el uso de agentes de recubrimiento, que incorporan agentes tensioactivos, en la reducción de formación de polvo y formación de torta durante el uso y manejo de fertilizantes tipo NPK.

10 WO 2008/024007 describe un fertilizante de azufre, ya sea en forma de gránulos globulares o pellas que constituyen mezclas solidificadas de azufre líquido y bentonita, y componentes adicionales favorables y microelementos fertilizantes, que se caracterizan por su contenido de 60 a 95% de azufre, 4 a 20% de bentonita y 1 a 8% de lignosulfonato. El lignosulfonato se incorpora en las moléculas fertilizantes de azufre para permitir la formación de gránulos o pellas que dispersen fácilmente el contacto con humedad del suelo en moléculas de azufre de tamaño mucho más pequeño que los fertilizantes de este tipo conocidos.

15 GB 2292140 describe también composiciones fertilizantes de azufre/bentonita en las cuales 1 a 30% en peso de un material aglutinante, tal como lignosulfonato, pueden añadirse para formar gránulos adecuados para la aplicación de azufre a la tierra.

20 US 2004/0009878 describe partículas que contienen una composición fertilizante que contiene nitrógeno, de preferencia a base de urea, en la cual un componente aglutinante, tal como un lignosulfonato, está presente de tal manera que el contacto de las partículas con agua cause la dispersión de las partículas en más de 100 piezas.

25 WO 90/03350 describe un corrector de suelo químico a base de azufre en forma de gránulos para uso agrícola, el producto comprende polvo de azufre volátil, al menos 3% en peso de un producto inerte seleccionado del grupo que consiste en arcilla, bentonita, caolín y mezclas de los mismos, y al menos 0,5% en peso de un agente humectante, los componentes se mezclan unos con otros y se someten a extrusión en húmedo y posteriormente secado para obtener los gránulos. El agente humectante puede ser un sulfonato de lignina. Sin embargo, ya que WO 90/03350 se refiere al manejo de polvo de azufre que se somete a extrusión (en lugar de granulación como se usa de acuerdo con la presente invención) las enseñanzas ahí no son relevantes para el proceso de acuerdo con la invención.

30 No obstante las mejoras descritas en la técnica, los problemas con la fabricación de fertilizantes a base de azufre que contienen azufre elemental, continúan estando en existencia. En particular, el polvo y los riesgos de explosión que incluye el polvo de azufre elemental continúan siendo de gran preocupación. Por lo tanto, sigue habiendo la necesidad de fertilizantes y procesos de fabricación de estos fertilizantes que reduzcan o incluso eviten los problemas de seguridad experimentados en la técnica.

#### 40 **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:

- 45 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, súper fosfatos y piedras de fosfato parcialmente aciduladas;
- 50 b) poner la suspensión en contacto con al menos un agente tensioactivo aniónico y (de preferencia una fase líquida de) azufre elemental; donde la fase líquida de 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, tensioactivo y azufre por encima del punto de fusión del azufre; e
- 55 c) introducir la mezcla obtenida en la etapa b) en una unidad granuladora para de esta manera obtener gránulos de la composición fertilizante, en donde el por lo menos un material fertilizante a base de fosfato está presente en una cantidad de al menos 50% en peso (preferiblemente en la escala de 50 a 99% en peso), el azufre elemental está presente en una cantidad en la escala de 1 a 25% en peso y el por lo menos un agente tensioactivo aniónico está presente en una cantidad en la escala de 0,001 a 3% en peso, con base en el peso total de la composición fertilizante.

60 La presente invención proporciona también una composición fertilizante que comprende:

- a) azufre elemental en una cantidad en la escala de 1 a 25% en peso, con base en el peso total de la composición fertilizante;
- 65 b) por lo 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, súper fosfatos y piedras de fosfato parcialmente aciduladas presentes en una cantidad de al menos 50% en peso (de preferencia en la

escala de 50 a 99% en peso), con base en el peso total de la composición fertilizante; y  
 c) al menos un agente tensioactivo aniónico presente en una cantidad en la escala de 0,001 a 3% en peso, con base en el peso total de la composición fertilizante,  
 en donde el por lo menos un agente tensioactivo aniónico se dispersa a lo largo de la composición fertilizante.

5

### Descripción Detallada de la Invención

Se ha descubierto ahora sorprendentemente que una reducción en la concentración de azufre elemental en polvos generados durante la fabricación y manejo de fertilizantes que contienen azufre, y sus riesgos asociados (por ejemplo, riesgos respiratorios y de explosiones por polvos) puede lograrse durante la producción de fertilizantes a base de fosfato que contienen azufre, si por lo menos un agente tensioactivo se añade y se dispersa a lo largo de la composición fertilizante durante la producción.

El azufre elemental usado en la composición fertilizante y proceso de la presente invención puede obtenerse de cualquier fuente adecuada. En una realización de la presente invención, el azufre elemental se obtiene de un proceso industrial, tal como la remoción de componentes de azufre no deseados de gas natural.

El azufre elemental usado puede ser azufre químico de alta pureza (> 99,9% S) obtenido del proceso de Claus. Sin embargo, el proceso de la presente invención puede usar azufre elemental de significativamente menos pureza que ésta. Ejemplos de estos materiales que contienen azufre elemental son torta de filtración de azufre como la obtenida de operaciones de fusión y filtración de azufre y el azufre obtenido de varios procesos de remoción de gas H<sub>2</sub>S químicos y biológicos. Típicamente, estas fuentes de azufre pueden contener en cualquier intervalo de 30 a 99,9% en peso, de preferencia de 50 a 99,5% en peso, muy preferiblemente de 60 a 99,0% en peso, de azufre.

En la presente invención, el azufre elemental está presente en la composición fertilizante en una cantidad en la escala de 1% a 25% en peso, con base en el peso total de la composición fertilizante. De preferencia, el azufre elemental está presente en una cantidad en la escala de 2 a 18% en peso, muy preferiblemente en la escala de 5 a 15% en peso, con base en el peso total de la composición fertilizante. La distribución más homogénea de azufre en y a lo largo de los gránulos se logra cuando el contenido de azufre elemental está en la escala de 5 a 15% en peso, con base en el peso de la composición fertilizante total.

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

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

En una realización preferida de la presente invención, el por lo menos un material fertilizante a base de fosfato comprende al menos un fosfato de amonio.

Al menos un agente tensioactivo aniónico se requiere por la presente invención. Los agentes tensioactivos aniónicos adecuados incluyen, pero no están limitados a, derivados de lignina tales como lignosulfonatos, sulfonatos aromáticos y sulfonatos alifáticos y sus condensados de formaldehído y derivados, ácidos grasos/carboxilatos, ácidos grasos sulfonados y ésteres de fosfato de alcoxilados de alquilfenol, polialquilerilo o alquilo.

Los lignosulfonatos se conocen y se definen, por ejemplo, en Römpp Chemielexikon [Dictionary of Chemistry], 9ª edición, volumen 3, Georg-Thieme Verlag, Stuttgart, N.Y. 1990, página 2511. Los lignosulfonatos particularmente adecuados son las sales de metal alcalino y/o sales de metal alcalinotérreo y/o sales de amonio, por ejemplo las sales de amonio, sodio, potasio, calcio o magnesio de ácido lignosulfónico. Las sales sodio, potasio o calcio se usan de preferencia, y se usan de manera muy particularmente preferible las sales sodio y/o calcio.

Naturalmente, el término lignosulfonatos abarca también sales mixtas de iones diferentes tales como lignosulfonato de potasio/sodio, lignosulfonato de potasio/calcio o similares, en particular lignosulfonato de sodio/calcio.

Los sulfonatos aromáticos que se prefieren son sulfonatos de alquilnaftaleno y condensados de los mismos; de preferencia el grupo alquilo contiene 1 a 10 átomos de carbono. Los contraiones típicos son: protón, sodio, potasio, calcio, isopropilamonio, amonio, alcanolamina, etc. Los sulfonatos de alquilnaftaleno ejemplares incluyen sales metálicas y sales orgánicas de sulfonatos de alquilnaftaleno tales como diisopropilnaftalen sulfonato de sodio, sulfonato de butilnaftalen sodio, sulfonato de nonilnaftalen sodio, dibutilnaftalen sulfonato de sodio y dimetilnaftalen sulfonato de sodio.

Asimismo, se prefieren los sulfonatos de alquilbenceno, en particular en los que el alquilo contiene 1 a 12 átomos de carbono.

El agente tensioactivo aniónico está presente en una cantidad en la escala de 0,001 a 3% en peso, con base en el peso total de la composición fertilizante. De preferencia, el por lo menos un agente tensioactivo aniónico está presente en una cantidad de al menos 0,01% en peso, de preferencia al menos 0,05% en peso, muy preferiblemente al menos 0,08% en peso, todavía más preferiblemente al menos 0,1% en peso, muy preferiblemente al menos 0,15% en peso con respecto al peso de la composición fertilizante total. De preferencia, el por lo menos un agente tensioactivo aniónico está presente en una cantidad de cuando mucho 2% en peso, muy preferiblemente cuando mucho 1% en peso, todavía más preferiblemente cuando mucho 0,9% en peso, demasiado preferiblemente cuando mucho 0,5% 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 deseado. Ejemplos incluyen micronutrientes vegetales tales como boro, selenio, sodio, zinc, manganeso, hierro, cobre, molibdeno, cobalto, calcio, magnesio y combinaciones de los mismos. Estos nutrientes pueden ser suministrados en forma elemental o en forma de sales, por ejemplo como sulfatos, nitratos, óxidos o haluros. De esta manera, se obtienen gránulos enriquecidos en nutrientes vegetales. La cantidad de micronutrientes vegetales depende del tipo del fertilizante necesario y está típicamente en la escala de 0,1 a 5% en peso, con base en el peso total de los gránulos.

En el proceso de la presente invención, la suspensión de por lo menos un material fertilizante a base de fosfato es típicamente una suspensión en agua. Esto se puede formar al mezclar el material o materiales fertilizantes a base de fosfato requeridos y agua o puede formarse por medio de la producción in situ del material fertilizante a base de fosfato en un medio acuoso.

Un ejemplo de esto último es la producción de un fosfato de amonio u otro compuesto NPK a base de fosfato al hacer reaccionar amoniaco, ácido fosfórico y agua en una unidad de reacción. En dicha realización de la presente invención, el ácido fosfórico se fabrica típicamente al hacer reaccionar ácido sulfúrico con piedra de fosfato o su ácido fosfórico disponible comercialmente. Para evitar la introducción de agua de proceso en exceso, el amoniaco puede ser introducido como una solución acuosa concentrada o como amoniaco gaseoso o líquido anhidro, de preferencia como amoniaco anhidro. La ventaja de tener una mezcla con tan poca agua posible es que cualquier agua adicional introducida en un proceso fertilizante debe ser manejada en el proceso y eliminarse en una etapa posterior. De preferencia, el contenido de agua en la mezcla de fosfato de amonio se mantiene lo más bajo posible, de preferencia en la escala de 10 a 20% en peso con base en el peso total de la mezcla, muy preferiblemente en la escala de 12 a 15% en peso con base en el peso total de la mezcla.

Las cantidades de amoniaco y ácido fosfórico se ajustan para lograr una suspensión bombeable adecuada para granulación y el grado de producto deseado final. Para la producción de fosfato de mono-amonio que contiene azufre (S-MAP), la relación molar de nitrógeno a fósforo se mantiene típicamente entre valores en la escala de 0,4 a 0,7 cuando se usa un modo de 'titulación hacia adelante' y en la escala de 1,2 a 1,5 cuando se usa un modo de 'titulación hacia atrás'. En ambos casos la relación molar nitrógeno a fósforo final se ajusta a 1. Para la producción de fosfato de di-amonio que contiene azufre (S-DAP) la relación molar de nitrógeno a fósforo se mantiene típicamente en la escala de 1,2 a 1,5, ajustada a un valor en la escala de 1,8 a 2,0 para el producto final.

Típicamente, la reacción tiene lugar a presión atmosférica y a temperaturas en la escala de 100°C a 150°C. De preferencia, se añade agua o ácido sulfúrico a la unidad de reacción para controlar la temperatura de la mezcla. Típicamente, agua se puede añadir cuando una reducción en la temperatura se requiera y se puede añadir ácido sulfúrico cuando se requiera un incremento de temperatura y/o cuando cierto sulfuro de sulfato es deseable en la composición fertilizante final.

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, solución de fosfato de amonio, ácido fosfórico, sulfato de amonio o una combinación de los mismos). En esta realización, típicamente, las partículas de azufre se dispersan o suspenden en la suspensión. Preferiblemente, las partículas de azufre tienen un tamaño de al menos 0,5 micras, de preferencia al menos 5,0 micras, muy preferiblemente al menos 10 micras, todavía más preferiblemente al menos 30 micras. De preferencia, las partículas de azufre tienen un tamaño de cuando mucho 250 micras, preferiblemente cuando mucho 200 micras, muy preferiblemente cuando mucho 150 micras, más preferiblemente cuando mucho 100 micras. Para evitar la remoción de exceso de agua en una etapa posterior en el proceso, el contenido de agua en la suspensión de azufre se mantiene típicamente lo más bajo posible, de preferencia en la escala de 10 a 40% en peso con base en el peso total de la mezcla, muy preferiblemente en la escala de 15 a 30% en peso con base en el peso total de la suspensión. En el caso en donde las partículas de azufre se suspenden en la suspensión, la suspensión de azufre se agita o mezcla de preferencia en un aparato adecuado (por ejemplo, un dispositivo de molienda de alto esfuerzo cortante) para homogeneizar la suspensión antes de introducirla en el proceso de fabricación.

En esta realización, se prefiere que la suspensión de azufre contenga partículas de azufre que sean dispersas en el medio acuoso (tal como agua y similares). Este tipo de suspensión, en adelante conocida como suspensión de azufre dispersa o emulsionada, comprende partículas de azufre dispersas en un medio acuoso, de preferencia partículas de azufre en tamaño de micras dispersas en el medio acuoso. Las partículas de azufre se mantienen adecuadamente en dispersión a través de la adición de un emulsionante y/o modificador de viscosidad adecuado

para obtener una suspensión bombeable. Los emulsionantes y modificadores de viscosidad adecuados se conocen en la técnica y no son críticos para la invención. Una ventaja de usar partículas de azufre dispersas es que la sedimentación de partículas de azufre se mantiene a un mínimo y el azufre se distribuye más homogéneamente a lo largo del medio acuoso. Así, la necesidad de agitar o mezclar antes de introducir la suspensión de azufre en la unidad de reacción se reduce. Típicamente, la suspensión se introduce al bombear el azufre desde una unidad de depósito de suspensión de azufre en una unidad de reacción.

En una realización preferida de la presente invención, la fase líquida que comprende azufre comprende azufre fundido. El azufre fundido puede obtenerse de azufre sólido, por fusión en un aparato de fusión adecuado, por ejemplo un fundidor tubular.

El uso de azufre fundido es adecuado cuando se obtiene azufre en el estado fundido a partir de un proceso industrial. Los procesos para la remoción de componentes de azufre no deseados a partir de gas natural normalmente producen azufre en el estado fundido y el uso de este azufre fundido directamente en el proceso de fabricación de fertilizantes de acuerdo con la invención evita la necesidad de etapas adicionales, tales como formación y molienda del azufre, para obtener una suspensión de azufre. Una ventaja adicional de usar azufre fundido es que no se introduce agua adicional en el proceso de fabricación de fertilizantes. Cuando se añade azufre elemental en el estado fundido, la temperatura de la mezcla que contiene azufre se mantiene de preferencia por arriba del punto de fusión del azufre, de preferencia a temperaturas en la escala de 115°C a 150°C. En un proceso típico, el azufre fundido se añade en un reactor a esta temperatura, antes de que la mezcla de reacción se introduzca en un granulador.

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

El por lo menos un agente tensioactivo aniónico puede añadirse al azufre en una fase líquida, antes de que se ponga en contacto con el por lo menos un material fertilizante a base de fosfato. Como alternativa, el por lo menos un agente tensioactivo aniónico se puede añadir directamente a la suspensión de al menos un material fertilizante a base de fosfato antes o después de que se ponga en contacto con el azufre o puede añadirse directamente al granulador.

En una realización preferida de la presente invención el por lo menos un agente tensioactivo aniónico se añade como un líquido directamente a la suspensión de al menos un material fertilizante a base de fosfato.

La referencia en la presente a un granulador es a un dispositivo para formar gránulos o pellas del producto fertilizante. Los granuladores usados comúnmente se describen en Perry's Chemical Engineers' Handbook, capítulo 20 (1997). Los granuladores que se prefieren son granuladores de tambor giratorio o granuladores de bombo. Típicamente, la mezcla se bombea y se distribuye en un lecho rodante de material en un granulador de tambor giratorio. En el granulador, se forman gránulos.

El azufre en las composiciones fertilizantes que contienen azufre de acuerdo con la invención puede ser incorporado en gránulos que comprendan el por lo menos un material fertilizante a base de fosfato, o el azufre puede ser distribuido en los gránulos o el azufre puede ser tanto incorporado en los gránulos como distribuido en los gránulos.

La referencia en la presente a gránulos es a partículas discretas. Estas partículas comprenden el por lo menos un material fertilizante a base de fosfato, el por lo menos un agente tensioactivo aniónico y azufre elemental.

El por lo menos un agente tensioactivo aniónico es disperso a lo largo de la composición fertilizante. Es decir, el por lo menos un agente tensioactivo aniónico se incorpora a lo largo de los gránulos y no existe simplemente en una capa superficial.

Opcionalmente, agua y vapor también se pueden alimentar al granulador para controlar la temperatura del proceso de granulación según se requiera.

Amoniaco adicional y/o partículas fertilizantes recicladas pueden ser añadidas a la unidad granuladora. Las partículas fertilizantes recicladas añaden agentes de granulación y enucleación. Se obtienen a partir del producto fertilizante final. Adecuadamente tienen tamaños de partícula pequeños (las llamadas partículas finas fuera de especificación). La recirculación de partículas finas se describe también en US 3,333,939.

Los gránulos de las composiciones fertilizantes que contienen azufre obtenidas después de la etapa de granulación se secan opcionalmente en una unidad secadora. En una realización preferida, los gránulos se secan al aire en la unidad secadora evitando así la necesidad de equipo de secado adicional. Como alternativa, se usan unidades de secado en las que la transferencia de calor para el secado se logra mediante contacto directo entre el sólido húmedo y gases calientes, haciendo de esta manera posible una etapa de secado más rápida. Típicamente, la unidad secadora es una secadora giratoria.

En un proceso preferido de acuerdo con la invención, los gránulos se clasifican según su tamaño en una unidad clasificadora (tamizadora) para lograr una distribución de tamaño más uniforme. Típicamente, los gránulos de tamaño excesivo son triturados a menos de 1 mm y junto con gránulos de tamaño inferior son regresados al granulador como el llamado material de recirculación (o "partículas finas fuera de especificación"). Una escala de tamaño preferida para los gránulos está en el intervalo de 1,5 a 5,0 mm, muy preferiblemente en el intervalo de 2 a 4 mm, expresado como el diámetro promedio de los gránulos. El uso de gránulos que están dentro de este intervalo es más probable que haga posible una distribución más uniforme de los ingredientes del fertilizante en el suelo después de aplicar los gránulos al suelo.

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

Después de un proceso de fabricación típico de acuerdo con la invención, se obtienen composiciones fertilizantes que contienen azufre, opcionalmente enriquecidas en nutrientes vegetales.

### Ejemplos

Los siguientes ejemplos no limitativos ilustrarán la invención. El ejemplo 1 y 2 no están de acuerdo con la presente invención (no usan un agente tensioactivo), mientras que los ejemplos 3-9 son de acuerdo con la presente invención. Los ejemplos se llevaron a cabo como sigue:

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

Durante cada ejemplo, se alimentó ácido fosfórico en un preneutralizador (PN). Después se introdujo amoníaco en el PN. Azufre elemental fundido (ES) se preparó en un tanque separado y se dejó rebosar en la parte superior del PN por gravedad a través de un tubo de rebose. La temperatura de azufre fundido promedio mantenida a lo largo del programa de prueba fue de aproximadamente 135°C.

La suspensión de fosfato de amonio/ES resultante se transfirió después del PN a un granulador de tambor. Se alimentó amoníaco gaseoso al granulador por medio de un dispersor sumergido en el lecho rodante de material en el granulador. El material de recirculación también se alimentó al granulador. El material de recirculación consistía en la fracción de tamaño inferior proveniente de los tamices y las fracciones de tamaño superior trituradas. Cuando era necesario, para controlar la granulación, el material en tamaño de producto fue desviado de regreso al granulador.

Material granulado y húmedo proveniente del granulador se descargó en un secador giratorio que operaba a una velocidad rotacional de 7 rpm. Un colector de polvo tipo ciclón se ubicó en el ducto de aire de proceso entre la descarga del secador y el ventilador de escape.

El material se transfirió de la secadora a un sistema de tamizado hecho vibrar mecánicamente para producir material de producto de entre 2,36 mm y 4,00 mm. Material de tamaño excesivo proveniente del sistema de tamizado se envió a un molino de cadena. El material triturado que se descargaba del molino de cadena se regresó al sistema de tamizado. Material de tamaño inferior proveniente del sistema de tamizado se regresó al granulador junto con una fracción controlada del material del tamaño de producto para mantener granulación óptima. La fracción de tamaño de producto proveniente del sistema de tamizado se alimentó a un enfriador giratorio.

El aparato también se equipó con un sistema de polvo fugitivo para recoger muestras de polvo. Las entradas del ciclón secador y ciclón de polvo fugitivo fueron muestreadas dos veces durante periodos de 4 horas cada una. Las muestras se analizaron para determinar el contenido de azufre en el polvo colectado.

Las muestras de corriente de aire se analizaron para contenido total de azufre (TS) y azufre de sulfato ( $\text{SO}_4^{+}\text{-S}$ ). Los valores ES se obtuvieron al restar los valores de azufre de sulfato ( $\text{SO}_4^{+}\text{-S}$ ) de los valores de sulfuro totales (TS).

#### Ejemplos 3 y 4

Estos ejemplos se llevaron a cabo de acuerdo con el método de los ejemplos 1 y 2, arriba, excepto que se añadió lignosulfonato de calcio (como agente tensioactivo aniónico) directamente a la suspensión de PN usando una bomba peristáltica para lograr una concentración deseada de 0,2% en peso en el producto final.

La figura 1 demuestra las relaciones de azufre elemental (ES) entre el subdesbordamiento del ciclón secador y los productos de los ejemplos 1 a 4.

#### Ejemplos 5 y 6

Se repitió el proceso de los ejemplos 3 y 4 excepto que se añadió lignosulfonato de calcio directamente a la suspensión de PN usando una bomba peristáltica para lograr las concentraciones deseadas mostradas en las figuras 2 y 3 en el producto final.

La figura 2 ilustra la relación de azufre total entre los subdesbordamientos del ciclón y el producto para un intervalo de concentraciones de agente tensioactivo de lignosulfonato de calcio como el usado en los ejemplos 2 (0% en peso), 4 (0,2% en peso), 5 (0,5% en peso) y 6 (0,65% en peso), tanto para los subdesbordamientos del secador (serie 1) como del ciclón de polvo fugitivo (serie 2). Azufre total se refiere a la suma de azufre elemental y azufre de sulfato.

5 La figura 3 ilustra relación de azufre elemental entre los subdesbordamientos del ciclón y el producto para un intervalo de concentraciones de agente tensioactivo de lignosulfonato de calcio (de nuevo como el usado en los ejemplos 2 y 4-6), para los subdesbordamientos tanto del secador (serie 1) como del ciclón de polvo fugitivo (serie 2).

#### 10 Ejemplo 7

Se repitió el proceso de los ejemplos 1 y 2 excepto que se añadió Marasperse CBoS-4 (un agente tensioactivo aniónico a base de lignosulfonato de sodio, disponible de LignoTech USA, Inc. (Rothschild, WI, E.U.A.)) por medio de un alimentador de gusanos en una porción del agua depuradora. La solución resultante se alimentó en la suspensión de PN para lograr una concentración de 0,15% en peso de Marasperse CboS-4, con base en el peso total de la composición fertilizante.

#### 20 Ejemplo 8

Se repitió el proceso de los ejemplos 1 y 2 excepto que se añadió Marasperse AG (un agente tensioactivo aniónico a base de lignosulfonato de sodio, disponible de LignoTech USA, Inc. (Rothschild, WI, E.U.A.)) por medio de un alimentador de gusanos en una porción de agua depuradora. La solución resultante se alimentó en la suspensión PN para lograr una concentración de 0,15% en peso de Marasperse AG, con base en el peso total de la composición fertilizante.

#### 25 Ejemplo 9

Se repitió el proceso de los ejemplos 3 y 4 excepto que se añadió Morwet D-425 (un agente tensioactivo aniónico a base de condensado de sulfonato de alquilnaftaleno, disponible de AkzoNobel Surface Chemistry AB (Stenungsund, Suecia)), directamente a la suspensión de PN usando una bomba peristáltica para lograr una concentración de 0,063% en peso de Morwet D-425, con base en el peso total de la composición fertilizante.

35 La figura 4 ilustra la relación de azufre elemental entre los subdesbordamientos del ciclón secador y el producto de los ejemplos 2, 4 y 6-9.

#### Discusión

40 Como se puede aprender de la figura 1, las relaciones de azufre elemental entre los subdesbordamientos del ciclón y el producto de la composición fertilizante es significativamente más baja para los ejemplos 3 y 4 de acuerdo con la presente invención (que contienen un agente tensioactivo) cuando se comparan con los ejemplos 1 y 2. Así, la concentración de azufre elemental en los polvos de proceso generados en los procesos del ejemplo 3 y 4 son significativamente más bajas, traduciéndose en riesgos reducidos de polvo de azufre y explosión.

45 De las figuras 2 y 3 se puede concluir que se prefiere de acuerdo con la presente invención que el agente tensioactivo aniónico esté presente en una cantidad de al menos 0,05% en peso, de preferencia al menos 0,1% en peso, muy preferiblemente al menos 0,2% en peso.

50 La figura 4 muestra las relaciones de azufre elemental para los subdesbordamientos del ciclón secador para los ejemplos 2 (no de acuerdo con la presente invención), 4 y 6-9. De la figura 4 se puede concluir que el efecto de la presente invención puede lograrse con varias químicas de agentes tensioactivos aniónicos.



**REIVINDICACIONES**

1. Un proceso para la fabricación de composiciones fertilizantes que contienen azufre, caracterizado por que comprende 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, súper fosfatos y piedras de fosfato parcialmente aciduladas;
- 10 b) poner la suspensión en contacto con por lo menos un agente tensioactivo aniónico y una fase líquida de azufre elemental; donde la fase líquida de 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, 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 así gránulos de la composición fertilizante, en donde el por lo menos un material fertilizante a base de fosfato está presente en una cantidad en la escala de al menos 50% en peso, el azufre elemental está presente en una cantidad en la escala de 1 a 25% en peso y el por lo menos un agente tensioactivo aniónico está presente en una cantidad en la escala de 0,001 a 3% en peso, con base en el peso total de la composición fertilizante.
- 20 2. El proceso de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado por que el azufre elemental comprende azufre fundido.
3. El proceso de conformidad con la reivindicación 1 o reivindicación 2, caracterizado por que el por lo menos un agente tensioactivo aniónico comprende un lignosulfonato.
- 25 4. El proceso de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que el por lo menos un agente tensioactivo aniónico está presente en una cantidad en la escala de 0,05 a 3% en peso, de preferencia de 0,1 a 2,0% en peso, con respecto al peso de la composición fertilizante total.
- 30 5. Una composición fertilizante caracterizada por que comprende:
- a) azufre elemental en una cantidad en la escala de 1 a 25% en peso, con base en el peso total de la composición fertilizante;
- 35 b) por lo 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, súper fosfatos y piedras de fosfato parcialmente aciduladas presentes en una cantidad de al menos 50% en peso, con base en el peso total de la composición fertilizante; y
- 40 c) al menos un agente tensioactivo aniónico presente en una cantidad en la escala de 0,001 a 3% en peso con base en el peso total de la composición fertilizante, en donde el por lo menos un agente tensioactivo aniónico es disperso a lo largo de la composición fertilizante.
6. La composición fertilizante de conformidad con la reivindicación 5, caracterizada por que el por lo menos un agente tensioactivo aniónico comprende un lignosulfonato.
- 45 7. La composición fertilizante de conformidad con la reivindicación 6, caracterizada por que el por lo menos un agente tensioactivo aniónico comprende un lignosulfonato seleccionado del grupo que consiste en sales de metal alcalino y/o sales de metal alcalinotérreo y/o sales de amonio, de ácido lignosulfónico.
- 50 8. La composición fertilizante de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 5 a 7, caracterizada por que el por lo menos un agente tensioactivo aniónico está presente en una cantidad en la escala de 0,05 a 3% en peso, de preferencia de 0,1% en peso a 2,0% en peso con respecto al peso de la composición fertilizante total.
9. Uso de un agente tensioactivo aniónico para reducir el contenido de azufre elemental en polvo en proceso generado en el proceso de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4.
- 55

**TS 2310 FF**

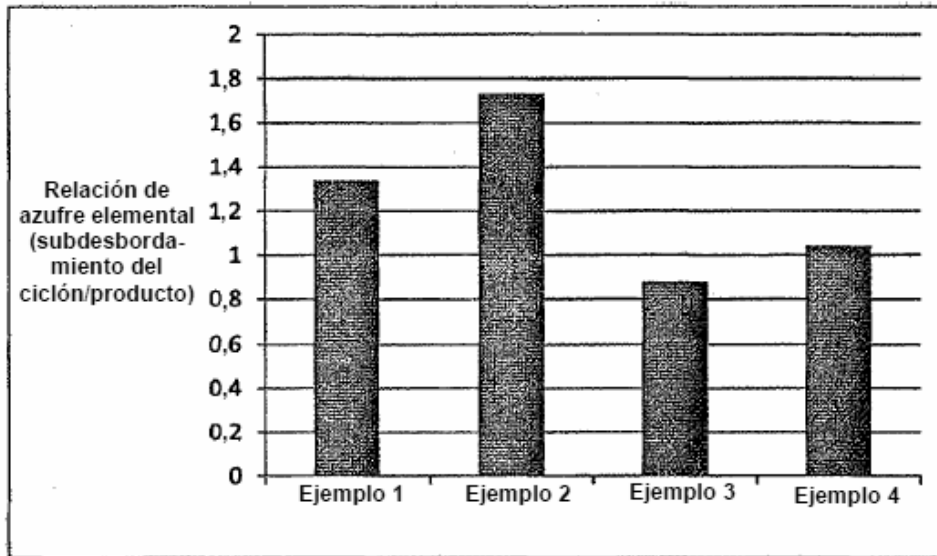


Figura 1 - Relaciones de azufre elemental para el ciclón secador, Ejemplo 1-4

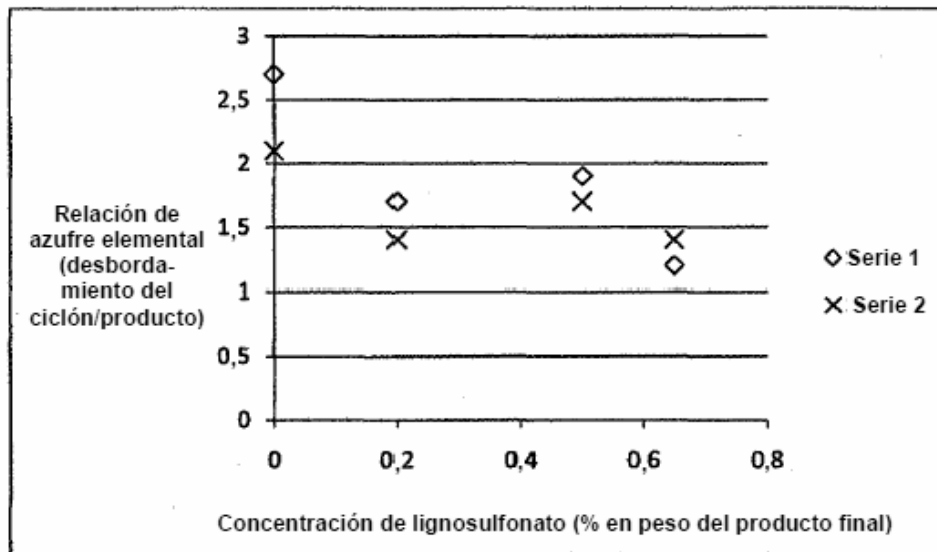


Figura 2 - Relaciones de azufre total para los desbordamientos del ciclón secador (Serie 1) y de polvo fugitivo (Serie 2) para diferentes concentraciones de lignosulfonato.

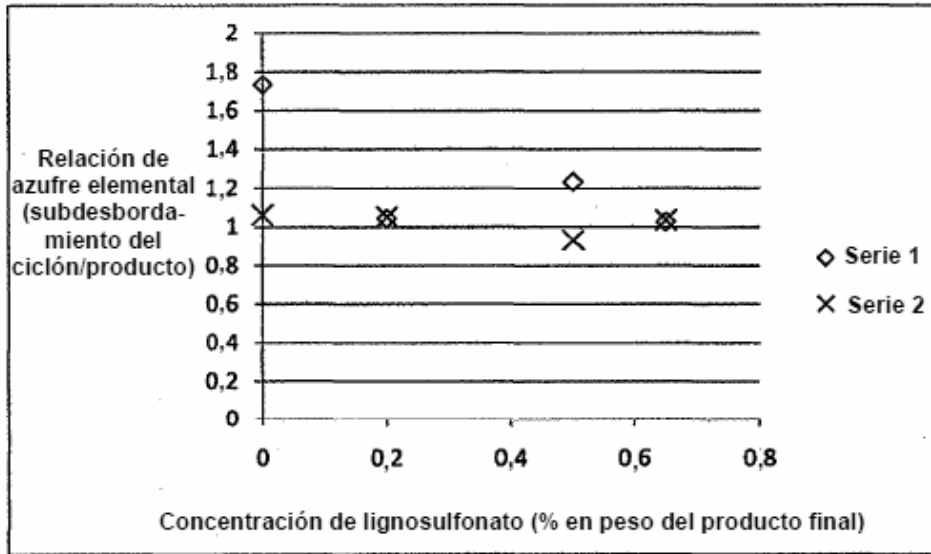


Figura 3 - Relaciones de azufre elemental para los subdesbordamientos del ciclón secador (Serie 1) y de polvo fugitivo (Serie 2) para diferentes concentraciones de lignosulfonato.

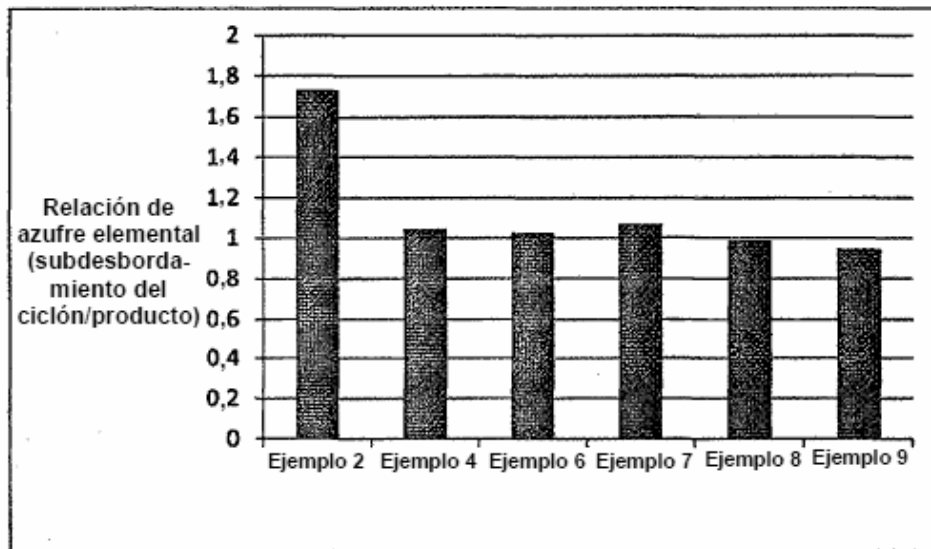


Figura 4 - Relaciones de azufre elemental para los subdesbordamientos del ciclón secador para diferentes especies de tensioactivo aniónico.