

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 590 958**

51 Int. Cl.:

C01C 1/24 (2006.01)

C05C 1/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.10.2007** E **07460022 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.06.2016** EP **1923376**

54 Título: **Proceso de preparación de nitrato sulfato de amonio**

30 Prioridad:

02.10.2006 PL 38072706

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

24.11.2016

73 Titular/es:

GRUPA AZOTY S.A. (50.0%)
ul. Kwiatkowskiego 8
33-101 Tarnow, PL y
GRUPA AZOTY ZAKLADY AZOTOWE
KEDZIERZYN S.A. (50.0%)

72 Inventor/es:

BISKUPSKI, ANDRZEJ;
FRANCZAK-SZATKO, BOGUSLAWA;
GNIADEK, LESZEK;
KOZIOL, KRZYSZTOF;
KOZIOL, TOMASZ;
KOZIOL, WIESLAW;
KRUSZEWSKI, ANDRZEJ;
LASZKIEWICZ, TADEUSZ;
MALINOWSKI, PRZEMYSLAW;
OCHAL, ANDRZEJ;
POTACZEK, PAWEL;
PROKUSKI, FRANCISZEK;
RADWANSKI, MIECZYSLAW;
WYROBA, ZYGMUNT y
KOPEC, ARTUR

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 590 958 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

Proceso de preparación de nitrato sulfato de amonio

5 La invención se refiere al proceso de producción de nitrato sulfato de amonio a partir de una disolución de nitrato de amonio, sulfato de amonio cristalino o molido y dolomita en un proceso de producción en continuo, en el que el producto final se consigue por medio de un método de granulación mecánica con una etapa de tamizado de la fracción específica, que posteriormente se enfría y acondiciona. Las partículas de menor tamaño y el material de gran tamaño triturado separado se reciclan al proceso de granulación, teniendo lugar la reacción de conformado de la sal doble en un sistema de reacción de múltiples etapas que comprende una unidad de mezcla y un sistema de granulación de múltiples etapas.

10 El fertilizante de nitrato sulfato de amonio con cualidades fisicoquímicas estables es un producto granulado que no tiene tendencia a aglomerarse, sus gránulos no cambian su forma y estructura interna y, como resultado, conserva sus propiedades mecánicas estables.

15 Hay tecnologías bien conocidas de producir fertilizantes de nitrato sulfato en base a mezclar una disolución o material fundido de nitrato de amonio con nitrato sulfato cristalino. Desde un punto de vista físico-químico, los métodos de preparar fertilizantes de nitrato sulfato se pueden clasificar en dos categorías de procesos, según el tipo y las cualidades de la pasta de nitrato sulfato usada en el proceso de fabricación del fertilizante. En el primer tipo de procesos, la pasta se prepara sobre la base de una disolución de NH_4NO_3 al 96 %, mientras que en la segunda categoría la pasta se prepara a partir fundir una masa fundida de NH_4NO_3 con una concentración por encima del 96 %. En el primer proceso, donde la pasta se prepara sobre la base de una disolución de NH_4NO_3 , la temperatura de la pasta en las etapas posteriores del proceso por lo general varía entre 60° y 120°C, mientras que el contenido de agua es mayor del 6 % en peso.

25 Cuando la pasta se prepara a partir de material fundido, su temperatura varía entre 120° y 210°C, mientras que el contenido de agua en la pasta está por debajo del 1 % en peso. Cuando la pasta se produce a partir de una disolución, las sales dobles se forman como resultado de las reacciones que tienen lugar en la disolución saturada de ambas sales dobles $2 (\text{NH}_4\text{NO}_3) \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $3 (\text{NH}_4\text{NO}_3) (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, en la que se dispersan los cristales de las sales dobles y los cristales de las materias primas. Cuando la pasta se produce a partir de nitrato sulfato de amonio sobre la base de material fundido NH_4NO_3 , las sales dobles se forman en la masa fundida de ambas sales de las materias primas, dispersándose los cristales de las sales dobles y los cristales de las sales de las materias primas en la masa fundida.

30 Hay un método de producir nitrato sulfato de amonio, descrito en una invención polaca de número PL85 766 según el cual el nitrato sulfato de amonio se produce colocando una disolución de nitrato de amonio con una concentración del 95 % en masa y 125°C de temperatura en una disolución acuosa de sulfato de amonio con un concentración del 45 % en masa y 52°C de temperatura. Posteriormente, la mezcla se enfría a -12°C, y la sal doble cristalizada se separa, seca y conforma bajo presión. Esta invención permite el uso de aditivos (polvo de escoria de acero, piedra caliza en polvo o dolomita) en la sal seca con el fin de mejorar las cualidades mecánicas de los gránulos de nitrato sulfato de amonio.

40 La Solicitud de Documento de Patente de Número EP 1 595 860 describe el siguiente método de producir fertilizante granulado de nitrato sulfato de amonio. En primer lugar se preparara la pasta de nitrato sulfato de amonio mediante dosificación del sulfato de amonio en la pasta, con una relación molar de nitrato de amonio:sulfato de amonio que varía de 1,8 a 2,2:1. A continuación, se añade la cantidad restante de sulfato de amonio a esta pasta de 65 a 110°C. La cantidad de sulfato de amonio añadido es la siguiente: relación molar de nitrato de amonio:sulfato de amonio es menor de 2, que según el inventor, asegura la reacción completa del nitrato de amonio a la sal doble, con dos partículas de nitrato de amonio y una partícula de sulfato de amonio. Para mejorar las propiedades físicas y mecánicas, así como las cualidades nutritivas del producto granulado, se pueden añadir a la disolución de la pasta sales de elementos traza y agentes solidificantes.

45 En el Documento de Patente de Polonia de Número PL 172679, el sistema de granulación usado especialmente para fertilizantes compuestos comprende un molino, una unidad de mezcla, un granulador de placa y un secador de gránulos, siendo la unidad de mezcla un granulador de tambor.

50 Según esta invención, el nitrato sulfato de amonio se produce en un sistema de reacción de múltiples etapas que comprende una etapa de mezcla seguida por una etapa de granulación. Los parámetros en ambas etapas se ajustan de tal manera que el nitrato de amonio se somete a conversión a sus sales dobles. La suspensión de nitrato sulfato de amonio se prepara en un proceso continuo mediante alimentación de disolución de nitrato de amonio, dolomita y sulfato de amonio en el reactor. La adición de dolomita en el sistema de reacción estabiliza al nitrato de amonio y evita su descomposición en el medio de reacción. Además, tiene una influencia positiva en la seguridad del proceso, en las operaciones tecnológicas posteriores y en el almacenamiento del producto, ya que neutraliza cualquier excedente de ácido nítrico, formado como resultado de la hidrólisis del nitrato de amonio. El contenido del reactor se mezcla a fondo con la entrada de calor de forma continua para mantener una temperatura preferible para el proceso de 120°C (no más baja). Esta temperatura, así como el contenido apropiado de agua de la mezcla, es condición

para obtener la fluidez de la pasta que, a su vez, permita la formación de las sales dobles de sulfato de amonio y de nitrato de amonio y asegure las condiciones apropiadas del proceso de granulación. El tiempo que la mezcla de reacción debe permanecer en el reactor no debería exceder el tiempo total de la etapa de granulación y de la etapa de secado. La pasta de nitrato sulfato de amonio de una composición deseada se dirige a un sistema de granulación de múltiples etapas que consiste en un granulador de 2 ejes (la primera etapa de granulación) y un granulador de tambor (la segunda etapa de granulación). Después del conformado inicial de los gránulos en el granulador de primera etapa, la mezcla se dirige al granulador de segunda etapa. El tiempo que los gránulos deben permanecer en el granulador de tambor está regulado por la velocidad de las revoluciones del tambor. El tiempo que la mezcla permanece en el granulador de segunda etapa es al menos dos veces más corto que el tiempo de la etapa de mezcla. Es deseable que la mezcla permanezca en el granulador de segunda etapa aproximadamente 8-10 veces menos tiempo que en la unidad de mezcla. El producto de granularidad adecuada se seca, tamiza, enfría, rocía con una sustancia anti-apelmazante, empaqueta, y se envía. La relación molar de nitrato de amonio:sulfato de amonio depende de un contenido deseado de azufre en el producto final y varía entre 4,94:1 y 1,29:1. La dolomita se añade a la mezcla en forma de polvo con un tamaño de grano por debajo de 100 μm , preferiblemente 60-80 μm . La relación de dolomita en polvo a los componentes restantes de la mezcla es del 2-18 % en peso. El sulfato de amonio se alimenta en el reactor en forma cristalina fina o de polvo a 30-60°C, preferiblemente a 40-45°C. La mayoría de los granos de sulfato de amonio no deben exceder de 200 μm de tamaño. El reactor se calienta indirectamente. El reactor con la pasta de nitrato sulfato de amonio también se alimenta con vapor de agua a 0,9 MPa y con un condensado de proceso. El granulador de primera etapa (un granulador de dos ejes) está equipado con una alimentación de condensado y una alimentación de vapor que ajustan la temperatura del proceso y la fluidez de la pasta. El granulador de segunda etapa (un granulador de tambor) no está accionado por aire. Tiene un control de revoluciones que permite el ajuste a un período de tiempo preferible para que los gránulos permanezcan en el tambor, lo que garantiza la forma adecuada del gránulo y la dureza del producto final. Los gránulos se secan en un secador de tambor. El proceso de producción del nitrato sulfato de amonio permite el uso de aditivos para mejorar las cualidades del producto.

Este método, según la invención, permite el proceso seguro de producción del nitrato sulfato de amonio a partir de una disolución de nitrato de amonio y de sulfato de amonio en polvo o cristalino-fino. Por otra parte, el nitrato sulfato de amonio se puede producir con diferentes contenidos de azufre que varían del 5 al 15 %. La adición de dolomita en la disolución garantiza condiciones seguras de producción y de almacenamiento del fertilizante. La dolomita, que se alimenta de forma continua en la unidad de mezcla en una relación a los componentes restantes en el reactor que asciende al 2-18 % en peso estabiliza el sistema de reacción y evita la descomposición del nitrato de amonio en el medio de reacción, además, tiene una influencia positiva en la seguridad del proceso y en la descomposición no controlada del producto final cuando se almacena. El sistema de granulación de múltiples etapas permite el ajuste de la temperatura óptima del proceso, lo que resulta en el conformado suficiente de los gránulos con las propiedades mecánicas adecuadas, así como con el grado suficiente de reacción del nitrato de amonio a las sales dobles.

El proceso de producción de nitrato sulfato de amonio sobre la base de una disolución de pasta crea mejores condiciones para la formación y el crecimiento de los cristales de la sal doble. Cuando se produce nitrato sulfato de amonio granulado a partir de pasta sobre la base de una disolución de NH_4NO_3 , las sales dobles cristalizan de la disolución, mientras que las partes sin reaccionar de las materias primas se mantienen en el granulado. El reducido tiempo para la formación de la pasta, la baja solubilidad del $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ en el NH_4NO_3 y el rápido enfriamiento causan la reacción incompleta de las materias primas. Una parte de las materias primas sin reaccionar permanece en el producto, que, si se almacena en condiciones de humedad, puede disminuir la calidad de los gránulos, o incluso degradar el granulado a polvo, con respecto a la cantidad de sales termodinámicamente inestables en el sistema compuesto de gránulos.

El sistema de reacción en múltiples etapas hace que sea posible optimizar las condiciones del proceso de producción del nitrato sulfato de amonio en la dirección de la producción de las sales dobles. Las sales dobles tienen menor solubilidad que el nitrato de amonio y mayor punto higroscópico, lo que lo hace sean más estables a la absorción de agua que el nitrato de amonio.

Teniendo en cuenta su aplicabilidad en la fertilización y en la mejora de los nutrientes, el fertilizante granulado en base a sales dobles es más beneficioso.

El objeto de la invención se ha descrito en los siguientes ejemplos para demostrar los métodos de producción del nitrato sulfato de amonio con diferentes contenidos de azufre en el producto final.

Ejemplo 1

Las materias primas se mezclan para formar la pasta que posteriormente se somete a granulación en un reactor que comprende un mezclador, un serpentín y una camisa de calentamiento de vapor caliente a 0,9 MPa. Una disolución de nitrato de amonio con una concentración del 91 %, a 130°C, y en la cantidad de 22,96 Mg/h se introduce en el reactor. A continuación, sulfato de amonio cristalino o molido, a 40-45°C, con una granularidad de hasta 200 μm , y en la cantidad de 26,81 Mg/h se carga en el reactor junto con dolomita en polvo en la cantidad de 2,29 Mg/h. La dolomita en polvo estabiliza al nitrato de amonio y mejora la seguridad de las operaciones tecnológicas posteriores y del almacenamiento del producto final. El contenido del reactor se mezcla a fondo a 120-160°C, preferiblemente a

140°C (la temperatura se debe mantener durante la operación) por medio de calentamiento indirecto y de adición de vapor de agua a 0,9 MPa y 180°C. La cantidad de vapor que se alimenta es igual a 0,100 Mg/h. La pasta producida en el reactor se hace pasar a través en el granulador de 2 ejes, donde se combina con la porción de reciclo que asciende a 115,0 Mg/h. El granulador de 2 ejes trabaja como el granulador de primera etapa. En el granulador de primera etapa se mantiene la temperatura aproximada de 100°C. Posteriormente, se alimenta vapor de agua en el granulador, ascendiendo a 0,350 Mg/h a 0,9 MPa. El contenido de agua en el producto después de la primera etapa de granulación asciende al 1,74 % en peso. El vapor de agua que se alimenta en el granulador permite regular temperatura de granulación y humedece las partículas que se someten al proceso de granulación. A continuación, el granulado se dirige desde el granulador de 2 ejes al granulador de tambor de segunda etapa, donde los granos se someten a su conformado final. Las revoluciones del tambor ascienden a 7,9 rev/min, mientras que el tiempo que el granulado permanece en el granulador de tambor asciende a 2-3 minutos. El granulador de segunda etapa trabaja a una temperatura de 96°C a la entrada del granulador y de 89°C a la salida. El contenido de agua en el producto después del granulador de segunda etapa asciende al 1,66 % en peso. Posteriormente, el granulado se seca y tamiza. El producto de tamaño correcto constituye 50,10 Mg/h, y los gránulos de tamaño no correcto ascienden a 115,0 Mg. La fracción de tamaño correcto se enfría por medio de un sistema de lecho fluido y se trata con una sustancia anti-apelmazante en el tambor de pulverización. El material de pequeño tamaño y el material de gran tamaño triturado se reciclan al granulador de primera etapa. El contenido de humedad en el producto final asciende al 0,34 % en peso. El producto final contiene 25,9 % de N y 12,9 % de S.

Ejemplo 2

La preparación de la mezcla que se someterá a granulación tiene lugar en un reactor que comprende un mezclador, un serpentín y una camisa de calentamiento de vapor caliente a 0,9 MPa. La disolución de nitrato de amonio con una concentración del 92 %, a aproximadamente 130°C, en una cantidad de 26,76 Mg/h se alimenta en el reactor. A continuación, sulfato de amonio cristalino o molido a 40-45°C, con una granularidad de hasta 200 µm, en una cantidad de 20,63 Mg/h se carga en el reactor junto con la dolomita en polvo en una cantidad de 4,73 Mg/h. La dolomita en polvo estabiliza al nitrato de amonio y mejora la seguridad de las operaciones tecnológicas posteriores y del almacenamiento del producto final. El contenido del reactor se mezcla a fondo a 120-160°C, preferiblemente a 140°C (la temperatura se debe mantener durante la operación), por medio de calentamiento indirecto y de la adición de vapor de agua a 0,9 MPa y 180°C. La cantidad de vapor que se alimenta es igual a 0,150 Mg/h. La pasta se mezcla durante aproximadamente 30 min. La pasta producida en el reactor se hace pasar a través del granulador de 2 ejes, donde se combina con la porción de reciclo que asciende a 115,1 Mg/h. El granulador de 2 ejes trabaja como el granulador de primera etapa. En el granulador de primera etapa se mantiene la temperatura aproximada de 97°C. Posteriormente, se alimenta vapor de agua en el granulador, ascendiendo a 0,430 Mg/h a 0,9 MPa. El contenido de agua en el producto después de la granulación de primera etapa asciende al 1,83 % en peso. El vapor de agua que se alimenta en el granulador permite regular la temperatura de granulación y humedece las partículas que se someten al proceso de granulación. A continuación, el granulado se dirige desde el granulador de 2 ejes al granulador de tambor de segunda etapa, donde los gránulos se someten a su conformado final. Las revoluciones del tambor ascienden a 7,9 rev/min, mientras que el tiempo que el granulado permanece en el granulador de tambor asciende a 2-3 minutos. El granulador de segunda etapa trabaja a una temperatura de 96°C a la entrada del granulador y de 89°C a la salida. El contenido de agua en el producto después de la granulación de segunda etapa asciende al 1,76 % en peso. Posteriormente, el granulado se seca y tamiza. El producto de tamaño correcto constituye 50,05 Mg/h, y los gránulos de tamaño no correcto alcanzan 115,1 Mg/h. La fracción de tamaño correcto se enfría por medio de un sistema de lecho fluido y se trata con una sustancia anti-apelmazante en el tambor de pulverización. El material de tamaño inferior y el material de gran tamaño triturado se reciclan al granulador de primera etapa. El contenido de humedad en el producto final asciende al 0,42 % en peso, y el contenido de nutrientes es igual al 25,9 % de N y al 10,0 % de S.

Ejemplo 3

La preparación de la mezcla que se someterá a granulación tiene lugar en un reactor que comprende un mezclador, un serpentín y una camisa de calentamiento de vapor caliente a 0,9 MPa. La disolución de nitrato de amonio con una concentración del 93 %, a aproximadamente 125-135°C, preferiblemente a 130°C, y en una cantidad de 33,22 Mg/h se alimenta en el reactor. A continuación, sulfato de amonio cristalino o molido a 40-45°C, con una granularidad de hasta 200 µm, en una cantidad de 10,31 Mg/h se carga en el reactor junto con dolomita en polvo en una cantidad de 8,79 Mg/h. La dolomita en polvo estabiliza al nitrato de amonio y mejora la seguridad de las operaciones tecnológicas posteriores y del almacenamiento del producto final. El contenido del reactor se mezcla a fondo a 120-160°C, preferiblemente a 140°C (la temperatura se debe mantener durante la operación), por medio de calentamiento indirecto y de la adición de vapor de agua a 0,9 MPa y 180°C. La cantidad de vapor que se alimenta es igual a 0,320 Mg/h. La pasta se mezcla durante aproximadamente 30 min. La pasta producida en el reactor se hace pasar a través en el granulador de 2 ejes, donde se combina con la porción de reciclo que asciende a 135,0 Mg/h. El granulador de 2 ejes trabaja como el granulador de primera etapa. En el granulador de primera etapa se mantiene la temperatura aproximada de 100°C. Posteriormente, se alimenta vapor de agua en el granulador, ascendiendo a 0,210 Mg/h a 0,9 MPa. El contenido de agua en el producto después de la granulación de primera etapa asciende al 1,77 % en peso. El vapor de agua que se alimenta en el granulador permite regular la temperatura de granulación y humedece las partículas que se someten al proceso de granulación. A continuación, el granulado se dirige desde el granulador de 2 ejes al granulador de tambor de segunda etapa, donde los granos se someten a

ES 2 590 958 T3

5 su conformado final. Las revoluciones del tambor ascienden a 7,9 rev/min, mientras que el tiempo que el granulado permanece en el granulador de tambor asciende a 2-3 minutos. El granulador de la etapa II trabaja a una temperatura de 96°C a la entrada del granulador y de 89°C a la salida. El contenido de agua en el producto después de la granulación de segunda etapa asciende al 1,70 % en peso. Posteriormente, el granulado se seca y tamiza. La fracción de tamaño correcto se enfría por medio de un sistema de lecho fluido y se trata con una sustancia anti-apelmazante en el tambor de pulverización. El material de pequeño tamaño y el material de gran tamaño triturado que asciende a 135,0 Mg/h se reciclan al granulador de la etapa I. El producto que se produce asciende a 50,1 Mg/h con un contenido de agua del 0,35 %. El contenido de humedad en el producto final asciende al 0,35 % en peso, y el contenido de nutrientes es igual al 25,9 % de N y al 5,0 % de S.

10

REIVINDICACIONES

- 1.- Un método de producción de nitrato sulfato de amonio a partir de disolución de nitrato de amonio, sulfato de amonio cristalino o en polvo y dolomita en un proceso de producción industrial, en el que el producto final se obtiene por medio de granulación mecánica y tamizado de la fracción deseada, que posteriormente se enfría y acondiciona, reciclando las partículas de menor tamaño y el material de gran tamaño desintegrado al proceso de granulación, caracterizado porque el nitrato sulfato de amonio se produce en un sistema de reacción de múltiples etapas que comprende una etapa de mezcla y una etapa de granulación, seguido de una etapa de secado, con los parámetros en cada etapa ajustados de tal manera que el nitrato de amonio se somete a conversión máxima a la sal doble, preparando la suspensión del nitrato sulfato de amonio por medio de mezcla continua en una unidad de mezcla y alimentando una disolución de nitrato de amonio, dolomita en forma de polvo con un tamaño de grano por debajo de 100 μm , sulfato de amonio en forma cristalina-fina o de polvo con un tamaño de grano por debajo de 200 μm a una temperatura de 30 a 60°C, vapor de agua a 0,9 MPa y un condensado de proceso, en el reactor, mezclando a fondo el contenido del reactor con la entrada continua del calor necesario para mantener una temperatura para el proceso de no menos de 120°C, en donde la relación molar de nitrato de amonio:sulfato de amonio en el reactor depende del contenido deseado de azufre en el producto final y que varía entre 4,94:1 y 1,29:1 y la dolomita se alimenta de forma continua en la unidad de mezcla en relación a los componentes restantes en el reactor ascendiendo al 2-18 % en peso; y posteriormente la pasta de nitrato sulfato de amonio se dirige al sistema de granulación de múltiples etapas que comprende un granulador de 2 ejes con un sistema humectante en la primera etapa de granulación y un granulador de tambor en la segunda etapa de granulación, el tiempo que la mezcla de reacción permanece en el granulador de tambor es al menos dos veces más corto que el tiempo de la etapa de mezcla, preferiblemente 8-10 veces más corto, seguido por el secado, tamizado y enfriado del producto, los gránulos del producto final con la granularidad deseada se empaquetan y se envían.
- 2.- Un método según la reivindicación 1 de la patente, caracterizado porque la dolomita se alimenta en el reactor en una forma de polvo con un tamaño de grano de 60 a 80 μm .
- 3.- Un método según la reivindicación 1 de la patente, caracterizado porque el sulfato de amonio se alimenta en la reacción de la primera etapa, en el reactor a la temperatura de 40 a 45°C.
- 4.- Un método según la reivindicación 1 de la patente, caracterizado porque el reactor de mezcla se calienta de manera indirecta.
- 5.- Un método según la reivindicación 1 de la patente, caracterizado porque el tambor granulador trabaja sin soplado de aire con ajuste variable de rotaciones.
- 6.- Un método según la reivindicación 1 de la patente, caracterizado porque el proceso de producción de nitrato sulfato de amonio incorpora el uso de aditivos para mejorar las cualidades del producto final e influir en sus propiedades nutritivas.