

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 623 858**

51 Int. Cl.:

C05C 5/04 (2006.01)

C05D 9/00 (2006.01)

C05B 11/06 (2006.01)

C05C 1/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **08.11.2005 PCT/EP2005/012028**

87 Fecha y número de publicación internacional: **18.05.2006 WO06050936**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.11.2005 E 05802397 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.01.2017 EP 1817268**

54 Título: **Procedimiento y dispositivo para la obtención de fertilizante de nitrógeno que contiene azufre**

30 Prioridad:

12.11.2004 DE 102004055648

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

12.07.2017

73 Titular/es:

**CASALE S.A. (100.0%)
Via Giulio Pocobelli 6
6900 Lugano, CH**

72 Inventor/es:

**JÄGER, EMMERICH;
SAMBS, GEORG y
BRUCKBAUER, CHRISTINA**

74 Agente/Representante:

ARIZTI ACHA, Monica

ES 2 623 858 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).

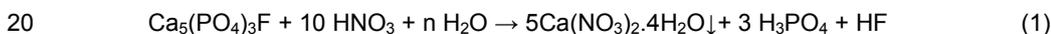
Procedimiento y dispositivo para la obtención de fertilizante de nitrógeno que contiene azufre

DESCRIPCIÓN

5 Procedimiento y dispositivo para la obtención de fertilizante de nitrógeno que contiene azufre. La invención se refiere a un procedimiento para la obtención de fertilizante de nitrógeno que contiene azufre según la reivindicación 1 así como a un dispositivo según la reivindicación 8.

10 Los fosfatos brutos se basan, con aproximadamente el 75 % - 80 % de proporción en peso, en el mineral apatita que no pueden aprovechar las plantas como fuente de fosfato debido a la amplia insolubilidad en agua de este material. Para transformar fosfatos brutos en una forma disponible para plantas es necesario retirar del mineral apatita una parte del calcio contenido. Para ello se usa entre otras cosas el procedimiento del nitrofosfato, también denominado procedimiento ODDA.

15 En el procedimiento del nitrofosfato, tras la disgregación del fosfato bruto con ácido nítrico en la instalación de ODDA, se hace precipitar nitrato de calcio tetrahidratado mediante enfriamiento de la mezcla de reacción y se separa mediante filtración:



El filtrado se neutraliza en un aparato de amonización con amoníaco y contiene fosfato que se encuentra en el granulado de fertilizante producido a partir del mismo en forma soluble en agua hasta el 90 %. Mediante adición de otros componentes que contienen nitrógeno, sales de potasio y otros componentes se generan a partir de esto dependiendo del requerimiento fertilizantes complejos con los nutrientes principales nitrógeno, fósforo y potasio, con los nutrientes secundarios tales como por ejemplo magnesio y azufre y con oligonutrientes.

25 El nitrato de calcio tetrahidratado precipitado de la solución de disgregación mediante enfriamiento se separa mediante filtración del filtrado, un ácido fosfórico en la mayoría de los casos al 30 % con aproximadamente el 8 % de ácido nítrico. El nitrato de calcio tetrahidratado puede procesarse con una adición de aproximadamente el 20 % en mol de nitrato de amonio para dar el fertilizante individual de nitrógeno "nitrato de calcio".

30 En la mayor parte de los procedimientos de producción se hace reaccionar nitrato de calcio tetrahidratado con carbonato de amonio para dar cal y nitrato de amonio, a partir de lo cual se produce el fertilizante individual de nitrógeno "nitrato de amonio calcáreo", una mezcla de cal y nitrato de amonio.



40 Un resumen de los procesos mencionados se proporciona en Winnacker Küchler "Chemische Technologie", volumen 2, 4ª edición, 1982; página 356 - página 360.

45 El documento GB 366.035 describe un procedimiento para la preparación de sulfato y nitrato de amonio no higroscópico. Para ello se mezclan nitrato de amonio y sulfato de amonio en forma sólida o en solución y se mezcla con nitrato de calcio sólido o disuelto. La mezcla puede calentarse y secarse durante el proceso de mezclado o puede secarse a continuación.

50 Por el documento EP 1123910 A2 se conoce la preparación de fertilizante inorgánico en forma de granulado mediante mezclado del fertilizante (por ejemplo sulfato de amonio) en presencia de un polisacárido y nitrato de calcio. El nitrato de calcio actúa a este respecto únicamente como ayuda a la granulación. No se realiza ninguna reacción química entre el fertilizante y el nitrato de calcio.

55 En los últimos años puede detectarse por zonas, debido a la reducción de las emisiones de azufre como consecuencia del aumento de la desulfuración de gas de combustión y la reducción del contenido en azufre en combustibles, un empobrecimiento de azufre en suelos usados para la agricultura. La retirada de azufre por las plantas debe complementarse mediante administraciones de azufre a través de fertilizantes. La demanda de fertilizantes que contienen azufre, en particular de fertilizantes individuales de nitrógeno con azufre, es creciente.

60 Uno de los posibles componentes que contienen azufre para la producción de fertilizantes que contienen azufre es el yeso. Se conoce solubilizar fosfato bruto en lugar de ácido nítrico con ácido sulfúrico y procesar el yeso precipitado y el filtrado para dar los productos deseados. Este procedimiento se conoce como procedimiento de ácido en húmedo.

Por el documento US 3 653 872 o GB 1 247 365 se conocen procesos de circulación, en los que se procesa el filtrado del procedimiento de ácido en húmedo para dar fertilizantes, mientras que el yeso de precipitación se convierte en carbonato de calcio y se reconduce el sulfato de nuevo a la disgregación de fosfato bruto.

Se conocen también procedimientos que usan el yeso de precipitación para la producción de fertilizantes complejos que contienen azufre. Esto se describe por ejemplo en el documento RU 2186751 y Winnacker Kűchler "Chemische Technologie", volumen 2, 4ª edición, 1982; página 356 - página 360.

5 Los procedimientos mencionados tienen en común que mediante la adición del ácido sulfúrico en la disgregación de fosfato bruto se produce el denominado yeso de precipitación, que a continuación se procesa posteriormente. A este respecto es desventajoso que el yeso de precipitación finamente cristalino deba separarse por filtración antes del procesamiento posterior, lo que es sumamente difícil desde el punto de vista técnico. Además se producen durante
10 la precipitación de yeso semihidrato de yeso o dihidrato de yeso, que forman pastas altamente viscosas y por lo tanto no pueden suspenderse ni granularse con otros componentes para dar el fertilizante. Además, el yeso de precipitación contiene una parte de las impurezas de metales pesados del fosfato bruto. Debido a ello está muy limitado su campo de uso; en la mayoría de los casos debe depositarse el yeso de precipitación, lo que está unido cada vez más a altos costes.

15 Por tanto es deseable encontrar un procedimiento sencillo que ofrezca la posibilidad de poder producir un fertilizante de nitrógeno que contiene azufre, en particular en instalaciones de nitrofosfato existentes sin trabajos de reequipamiento costosos y que requieren tiempo y sin la separación difícil desde el punto de vista técnico de yeso de precipitación.

20 Según esto es objeto de la invención un procedimiento para la preparación de fertilizante de nitrógeno que contiene azufre, que está caracterizado por que se hace reaccionar nitrato de calcio en un aparato mezclador con un ácido sulfúrico y amoníaco a una temperatura de ebullición aproximada con formación de una suspensión que contiene yeso compuesta de anhidrita de yeso libre de agua y mediante granulación de la suspensión que contiene yeso
25 producida se obtiene el fertilizante.

Sorprendentemente, la suspensión que contiene yeso obtenida de esta manera es altamente fluida y con ello puede bombearse fácilmente y puede suspenderse con otros componentes y puede procesarse en aparatos de granulación convencionales. Por tanto, el procedimiento es sobre todo sencillo, ya que se las arregla sin la separación costosa desde el punto de vista técnico del yeso de precipitación producido en la disgregación del fosfato bruto.

30 El nitrato de calcio puede usarse en cualquier forma discrecional, por ejemplo como solución acuosa que puede obtenerse en el comercio. Es posible también usar nitrato de calcio obtenido mediante la reacción de CaCO_3 con HNO_3 .

35 Se prefiere especialmente cuando el nitrato de calcio es nitrato de calcio tetrahidratado que se produce en la producción de fertilizantes complejos según el procedimiento del nitrofosfato. De esta manera puede aprovecharse el calcio contenido en el fosfato bruto para la preparación del fertilizante de nitrógeno que contiene azufre requerido cada vez más.

40 Como fuente de azufre puede servir cualquier compuesto de azufre discrecional, por ejemplo los sulfatos sulfato de magnesio o sulfato de amonio. Ventajosamente se usa como compuesto de azufre ácido sulfúrico. Por tanto es ventajoso ácido sulfúrico, ya que éste puede manejarse más fácilmente como líquido que los sulfatos sólidos.

45 De acuerdo con la invención se usa ácido sulfúrico como compuesto de sulfato y se realiza la reacción en un aparato de amonización en presencia de amoníaco. Un aparato de amonización es componente habitual de una instalación de nitrofosfato para la preparación de fertilizantes complejos. En la instalación de nitrofosfato se neutraliza el ácido nitrofosfórico tras la disgregación de fosfato bruto en el aparato de amonización con gas amoníaco. Habitualmente se realiza un aparato de amonización como reactor de bucle con bomba de circulación.

50 Si se hace reaccionar el nitrato de calcio de acuerdo con la configuración ventajosa con ácido sulfúrico y amoníaco en un aparato de amonización, se consigue allí un mezclado muy bueno. Tiene lugar una reacción de neutralización, formándose calor de neutralización, de modo que la reacción tiene lugar a temperatura de ebullición aproximada. Esta alta temperatura en la reacción es ventajosa dado que de esta manera se produce una suspensión con
55 anhidrita de yeso libre de agua. Por tanto, la anhidrita de yeso es deseable sobre todo, ya que presenta ésta muy buenas propiedades de granulación. Se obtiene una suspensión que contiene yeso que puede bombearse, con un contenido en agua de aproximadamente el 15 % al 25 % en peso.

60 El amoníaco se usa habitualmente como gas amoníaco, sin embargo es también posible usar amoníaco líquido o agua de amoníaco.

El nitrato en el nitrato de calcio sirve como componente de nitrógeno en el fertilizante preparado.

Otras fuentes de nitrógeno tal como por ejemplo amoníaco o nitrato de amonio pueden añadirse igualmente.

Es ventajoso cuando se añade nitrato de amonio al nitrato de calcio antes y/o durante la reacción y/o antes de la granulación. El nitrato de amonio puede añadirse a este respecto ventajosamente como solución acuosa de nitrato de amonio antes de la reacción del nitrato de calcio con el compuesto de sulfato. A este respecto se mezcla con el nitrato de calcio, antes de que éste reaccione con el sulfato. De esta manera se consigue una mejor solubilidad del nitrato de calcio.

Además es posible añadir solución acuosa de nitrato de amonio directamente durante la reacción del nitrato de calcio con el sulfato o también antes de la granulación del fertilizante. La concentración de la solución de nitrato de amonio añadida se encuentra por ejemplo en el 64 % en peso o también en el 94 % en peso. Es también posible usar el nitrato de amonio como masa fundida.

Si se añaden exclusivamente componentes que contienen nitrógeno, se obtiene un fertilizante individual de nitrógeno que contiene azufre, por ejemplo del tipo "nitrato de amonio con azufre", "nitrato sulfato de amonio" u "nitrógeno-óxido de magnesio".

Además es posible alimentar otros componentes distintos de nitrógeno, tal como por ejemplo sales de potasio, sales de fósforo, sales de magnesio u otros aditivos de fertilizantes habituales. De esta manera se obtiene un fertilizante complejo que contiene azufre.

La definición de los tipos de fertilizantes está regulada en el Reglamento Alemán de Fertilizantes en la versión del 26 de noviembre de 2003 [BGBl. I S.2373].

En una forma de realización especialmente preferente se realiza el procedimiento de acuerdo con la invención de manera continua y está integrado en una instalación para la producción continua de fertilizantes complejos según el procedimiento del nitrofosfato. A este respecto, la instalación de nitrofosfato puede ser también una que prepare fertilizantes complejos que contienen azufre, por ejemplo mediante adición de ácido sulfúrico en la amonización del ácido nitrofosfórico. Habitualmente está acoplada en la instalación de nitrofosfato una instalación para la obtención de nitrato de amonio calcáreo a partir del nitrato de calcio tetrahidratado.

De esta manera es posible preparar fertilizantes de nitrógeno que contienen azufre en un procedimiento sencillo como producto de acoplamiento del fertilizante complejo. La ventaja se encuentra en que no es necesaria como en procedimientos convencionales la separación sumamente difícil desde el punto de vista técnico del yeso de precipitación. Dado que la precipitación de yeso no se realiza de acuerdo con la invención hasta la disgregación del fosfato, no es necesaria ninguna separación y la suspensión que contiene yeso producida puede procesarse posteriormente debido a su capacidad de bombeo fácil y capacidad de pulverización, eventualmente tras el mezclado de otros componentes, directamente para dar el granulado de fertilizante.

Es especialmente ventajosa una forma de realización, en la que está acoplada en la instalación de nitrofosfato una instalación para la obtención de nitrato de amonio calcáreo a partir del nitrato de calcio tetrahidratado y se prepara el fertilizante de nitrógeno que contiene azufre en la instalación de nitrato de amonio calcáreo mediante reacción de nitrato de calcio tetrahidratado con ácido sulfúrico en un aparato de amonización.

La instalación de nitrato de amonio calcáreo presenta habitualmente una unidad de granulación que puede usarse para la granulación de la suspensión que contiene yeso. De esta manera es posible producir, mediante la instalación sólo de un aparato de amonización en una instalación de nitrofosfato existente sin trabajos de reequipamiento costosos y que requieren tiempo, a partir del nitrato de calcio precipitado opcionalmente nitrato de amonio calcáreo o fertilizantes de nitrógeno que contienen azufre.

En otra forma de realización preferente se prepara el fertilizante de nitrógeno que contiene azufre en una instalación de nitrofosfato, que presenta al menos dos aparatos de amonización para la neutralización del ácido nitrofosfórico, mediante reacción de nitrato de calcio tetrahidratado con ácido sulfúrico en uno de los aparatos de amonización.

Esta forma de realización puede realizarse por ejemplo en una instalación de nitrofosfato con dos líneas de ODDA, dos líneas de amonización y dos líneas de granulación. Mientras una línea se usa de manera convencional para la preparación de fertilizantes complejos, se encuentra la segunda línea de ODDA no operativa, y la segunda amonización y granulación se usan para la preparación del fertilizante de azufre. También es posible realizar el procedimiento de acuerdo con la invención en instalaciones de nitrofosfato que presenten más de dos líneas de amonización y granulación. Habitualmente está acoplada en la instalación de nitrofosfato una instalación para la obtención de nitrato de amonio calcáreo, de modo que de esta manera puede producirse simultáneamente tanto nitrato de amonio calcáreo como también fertilizante de nitrógeno que contiene azufre como producto de acoplamiento del fertilizante complejo. La alta flexibilidad de un proceso de este tipo hace posible adaptar en el plazo de tiempo más breve la producción de fertilizante a la respectiva situación del mercado.

A continuación se describe el procedimiento de comparación conocido por el estado de la técnica en la figura 1 así como formas de realización del procedimiento de acuerdo con la invención de acuerdo con las figuras 2 y 3.

5 La figura 1 muestra el diagrama de bloques de un proceso de nitrofosfato, en el que se prepara fertilizante complejo del tipo NPK15-15-15 + 3S y se obtiene a partir del nitrato de calcio nitrato de amonio calcáreo libre de azufre.

10 En una instalación de ODDA 10 se disgrega el fosfato bruto con ácido nítrico, obteniéndose nitrato de calcio tetrahidratado sólido. Éste se separa por filtración del ácido nitrofosfórico, que se hace reaccionar en un aparato de amonización con ácido sulfúrico y se neutraliza con gas amoníaco. La suspensión obtenida se mezcla con nitrato de amonio y tras la granulación a partir de esto se obtiene el fertilizante complejo (NPK 15-15-15+3S).

15 El nitrato de calcio precipitado durante la disgregación de fosfato bruto se procesa en la conversión de nitrato de calcio 12 con gas amoníaco y carbonato para dar nitrato de amonio y cal de ODDA. Mientras que la cal de ODDA sirve para la preparación del nitrato de amonio calcáreo libre de azufre, se alimenta el nitrato de amonio tras su concentración en parte al nitrato de amonio calcáreo (KAS 27), en parte al fertilizante complejo (NPK 15-15-15+3S).

20 Una gran parte de las materias primas para el nitrato de amonio calcáreo, concretamente amoníaco y ácido nítrico se alimenta de manera fresca y se procesa en un reactor realiza por ejemplo como neutralización a presión 13 para dar nitrato de amonio.

25 La figura 2 muestra el diagrama de bloques de un proceso de nitrofosfato, en el que se prepara fertilizante complejo del tipo NPK15-15-15 + 3S y se obtiene a partir del nitrato de calcio en una instalación de nitrato de amonio calcáreo fertilizante individual de nitrógeno que contiene azufre del tipo "nitrato de amonio con azufre". Según esto se trata de una forma de realización del procedimiento de acuerdo con la invención y de un dispositivo de acuerdo con la invención.

30 Mientras que se procesa el ácido nitrofosfórico tras la disgregación de fosfato bruto de manera convencional para dar fertilizantes complejos, se hace reaccionar el nitrato de calcio tetrahidratado obtenido durante la disgregación de fosfato bruto en una instalación de nitrato de amonio calcáreo ensanchada en un aparato de amonización 1 como aparato mezclador con ácido sulfúrico concentrado con alimentación de amoníaco. La suspensión que contiene yeso obtenida se separa por bombeo, se mezcla con nitrato de amonio procedente de la neutralización a presión (es decir el reactor) y se granula para dar el fertilizante de azufre "nitrato de amonio con azufre".

35 El procesamiento del ácido nitrofosfórico según la instalación ODDA 10 corresponde a la representación en la figura 1, de modo que puede hacerse referencia a esta descripción.

40 La figura 3 muestra el diagrama de bloques de un proceso de nitrofosfato, en el que se prepara fertilizante complejo, nitrato de amonio calcáreo libre de azufre y fertilizante individual de nitrógeno que contiene azufre. Esto es otra forma de realización de la presente invención.

En una instalación de nitrofosfato con dos líneas de ODDA 21, 22, dos líneas de amonización 11, 1 y dos líneas de granulación se genera en una de las líneas de manera convencional fertilizante complejo del tipo NPK.

45 En el aparato de amonización 1 de la segunda línea de ODDA se produce fertilizante de azufre a partir de una parte del nitrato de calcio que se produce en la disgregación de fosfato bruto con ayuda de ácido sulfúrico y gas amoníaco y con alimentación de nitrato de amonio. Una segunda parte del nitrato de calcio se procesa en la conversión del nitrato de calcio y con nitrato de amonio procedente de la neutralización a presión de manera convencional para dar nitrato de amonio calcáreo libre de azufre.

50 Ejemplo 1: Preparación de "nitrato de amonio con azufre"

55 En un proceso continuo se mezclaron 23,4 toneladas/h de nitrato de calcio tetrahidratado filtrado en húmedo en un recipiente agitador con 17 toneladas/h de solución al 64 % de nitrato de amonio. La mezcla resultante de 40,4 toneladas/h se introdujo en un aparato de amonización junto con 10,39 toneladas/h de ácido sulfúrico al 96 % y 7,2 toneladas de solución de nitrato de amonio al 94 %. Con 3,5 toneladas/h de gas amoníaco se llevó el valor de pH de la mezcla hasta pH 5,5. La suspensión que sale del aparato de amonización a 125 °C era una mezcla de muy baja viscosidad que se transportó con una bomba y se pulverizó en un tambor de granulación calentado con aire caliente. El granulado resultante tenía los siguientes contenidos en nutrientes: 25 % de nitrógeno y 7 % de azufre.

60 Números de referencia

- 1 aparato mezclador (amonización)
- 10 instalación ODDA
- 11 amonización

| | | |
|----|------------------------------------|---------------------------------|
| 12 | conversión de nitrato de calcio | |
| 13 | neutralización a presión (reactor) | |
| 21 | línea de ODDA A | |
| 22 | línea de ODDA B | |
| 5 | ácido-NP | ácido nitrofosfórico |
| | KSU | conversión de nitrato de calcio |
| | AN | nitrato de amonio |
| | NPK | nitrógeno, fósforo, potasio |
| 10 | KAS | nitrato de amonio calcáreo. |

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para la preparación de fertilizante de nitrógeno que contiene azufre, **caracterizado por que** se hace reaccionar nitrato de calcio en un aparato mezclador (1) con ácido sulfúrico y amoníaco a temperatura de ebullición aproximada con formación de una suspensión que contiene yeso compuesta de anhídrido de yeso libre de agua y mediante granulación de la suspensión que contiene yeso producida se obtiene el fertilizante.
- 10 2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** el nitrato de calcio es nitrato de calcio tetrahidratado que se produce en la producción de fertilizante complejo según el procedimiento del nitrofosfato.
3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, **caracterizado porque** la reacción se realiza en un aparato de amonización (1) como aparato mezclador.
- 15 4. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones mencionadas anteriormente, **caracterizado porque** se añade nitrato de amonio antes y/o durante la reacción y/o antes de la granulación.
- 20 5. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones mencionadas anteriormente, **caracterizado porque** el procedimiento se realiza de manera continua y está integrado en una instalación para la producción continua de fertilizante complejo según el procedimiento del nitrofosfato.
- 25 6. Procedimiento según la reivindicación 5, **caracterizado porque** en la instalación de nitrofosfato está acoplada una instalación para la obtención de nitrato de amonio calcáreo a partir del nitrato de calcio tetrahidratado y se prepara el fertilizante de nitrógeno que contiene azufre en la instalación de nitrato de amonio calcáreo mediante reacción de nitrato de calcio tetrahidratado con ácido sulfúrico en un aparato de amonización (1).
- 30 7. Procedimiento según la reivindicación 5, **caracterizado porque** se prepara el fertilizante de nitrógeno que contiene azufre en una instalación de nitrofosfato, que presenta al menos dos aparatos de amonización (1, 11) para la neutralización del ácido nitrofosfórico, mediante reacción de nitrato de calcio tetrahidratado con ácido sulfúrico en uno de los aparatos de amonización.
- 35 8. Dispositivo para la realización de un procedimiento para la preparación de fertilizante de nitrógeno que contiene azufre según al menos una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado por**
- al menos una instalación de nitrofosfato con al menos una unidad (10, 21) para la separación de nitrato de calcio tetrahidratado,
 - al menos un aparato de amonización (1) como aparato mezclador para la reacción de nitrato de calcio tetrahidratado con ácido sulfúrico,
 - al menos una conducción para el transporte del nitrato de calcio tetrahidratado hacia el aparato de amonización (1).
- 40 9. Dispositivo según la reivindicación 8, **caracterizado por**
- al menos una unidad para la granulación de la suspensión que contiene yeso,
 - al menos una conducción para el transporte de la suspensión que contiene yeso hacia la unidad de granulación
- 45 y
- al menos un dispositivo para la descarga del fertilizante de nitrógeno que contiene azufre.

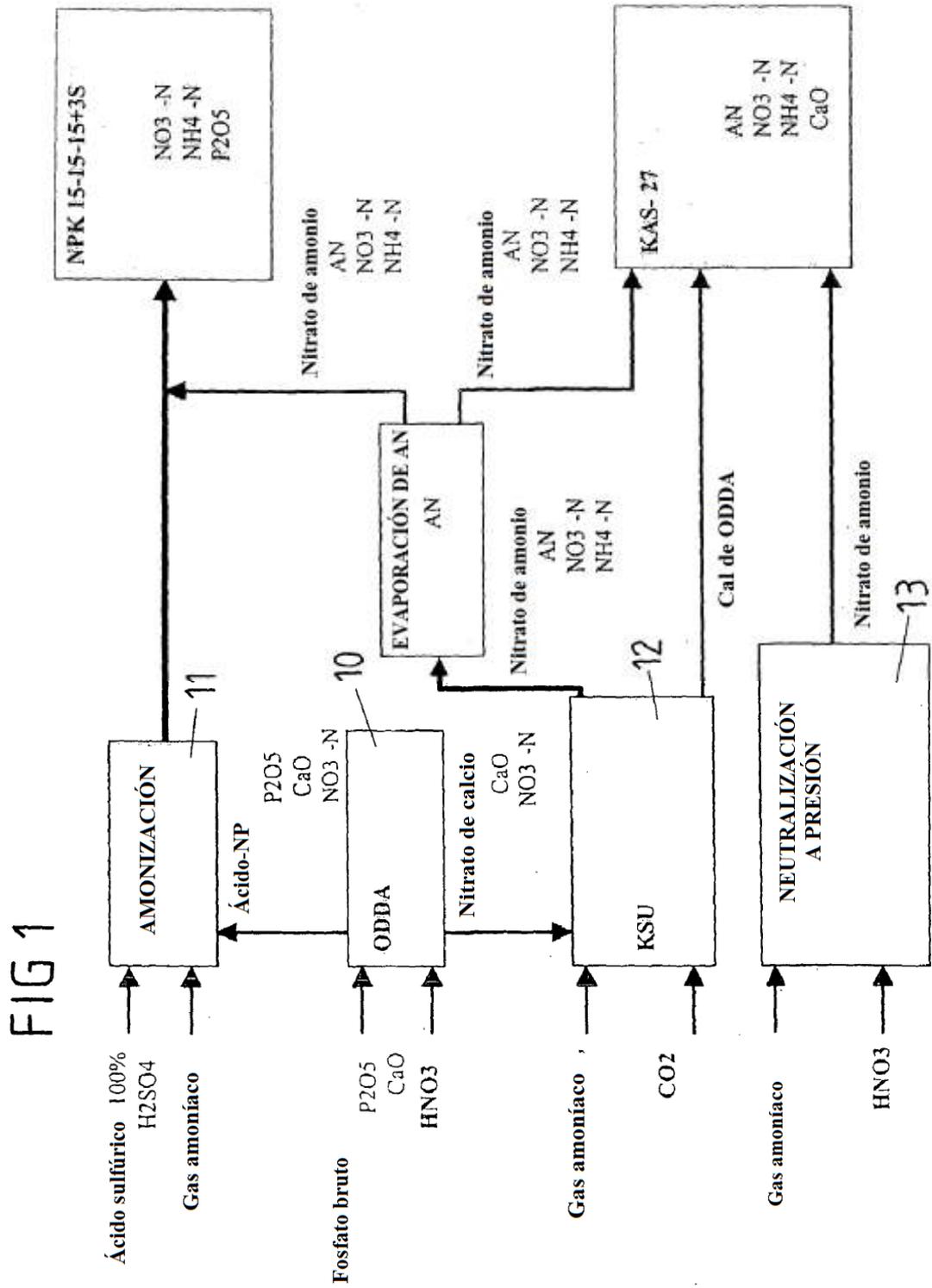


FIG 2

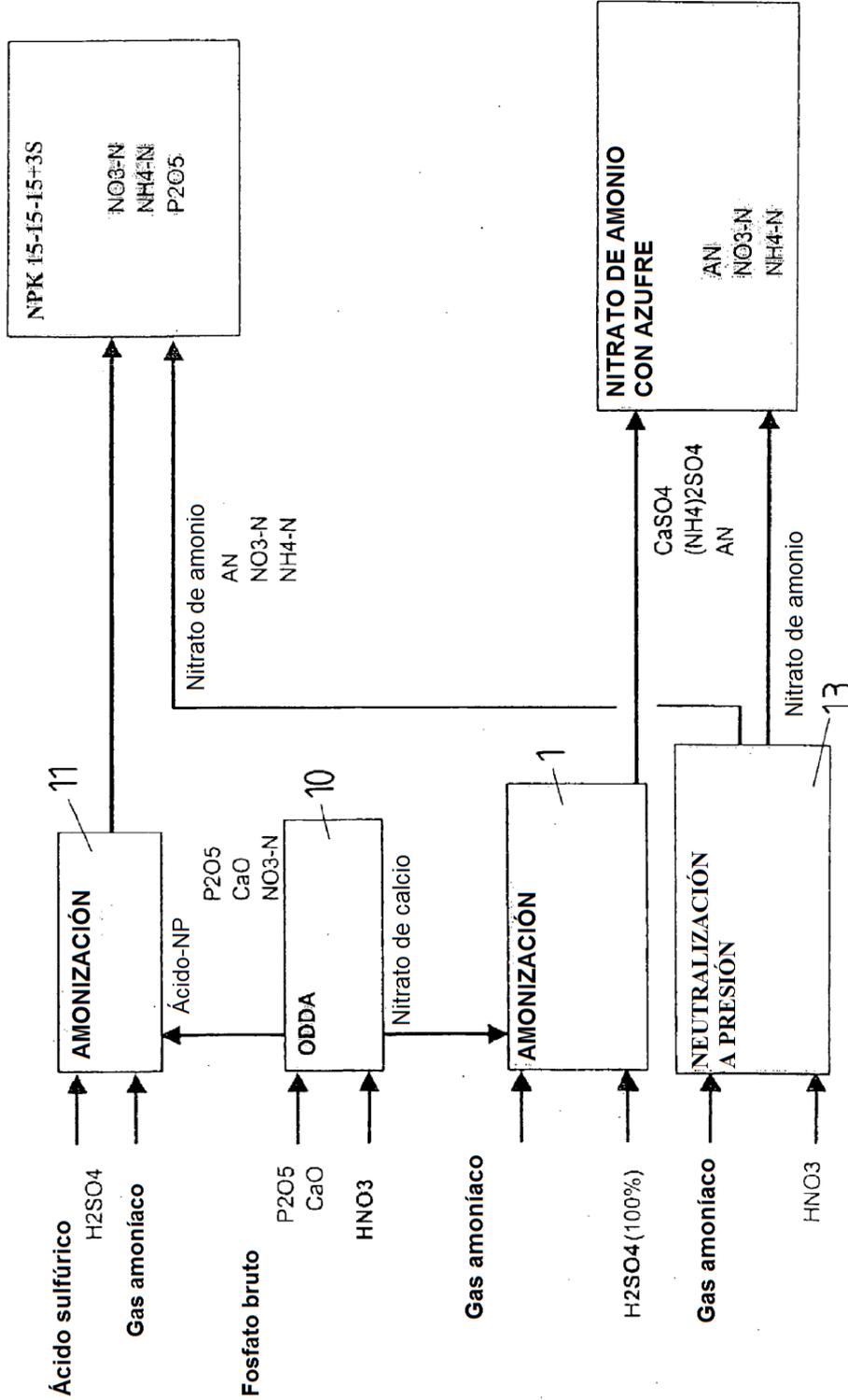


FIG 3

