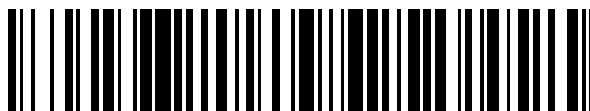


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 638 864**

51 Int. Cl.:

C05B 7/00 (2006.01)

C05B 3/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **03.04.2007 PCT/NO2007/000127**

87 Fecha y número de publicación internacional: **18.10.2007 WO07117151**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.04.2007 E 07747588 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.05.2017 EP 2021304**

54 Título: **Procedimiento de producción de productos de nitrofosfato ricos en nitrógeno**

30 Prioridad:

10.04.2006 NO 20061616

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

24.10.2017

73 Titular/es:

YARA INTERNATIONAL ASA (100.0%)

P.O. Box 343 Skøyen

0213 Oslo, NO

72 Inventor/es:

OBRESTAD, TORSTEIN y

SNARTLAND, SUSANNE

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 638 864 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

Procedimiento de producción de productos de nitrofosfato ricos en nitrógeno

La presente invención se refiere a un procedimiento de producción de productos de nitrofosfato que fluyen de forma libre, no oxidantes y no detonables ricos en nitrógeno y/o productos de fosfato ricos en nitrógeno con $N \geq 25$ y nitrato de amonio < 70 % en peso. Más precisamente, la invención se refiere a un procedimiento de producción de fertilizantes ricos en N-NP y/o ricos en N-NPK.

Antecedentes

Un procedimiento común de producción de fertilizantes de nitrógeno-fosfato (NP) o fertilizantes de nitrógeno-fosfato-potasio (NPK) es el procedimiento del nitrofosfato, en el que la roca fosfórica se disuelve en ácido nítrico en exceso y $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ se elimina de la solución de fosfato crudo digerido por enfriamiento y filtración. Posteriormente, mediante la neutralización del filtrado resultante, se forma una solución que contiene principalmente fosfatos de nitrato de amonio-calcio de amonio. Mediante la evaporación de la solución, se forma una suspensión/masa fundida de AN-MAP-DCP (nitrato de amonio-fosfato de monoamonio-fosfato de dicalcio), y a la que pueden añadirse sales de cloruro de potasio/sulfato de potasio. Mediante el uso de estos componentes de partida y el procedimiento descrito se puede proporcionar un amplio intervalo de fórmulas fertilizantes.

En los últimos años, el enfoque internacional se ha centrado cada vez más en las propiedades de seguridad de las calidades de NPK como la capacidad para detonar, la capacidad de descomposición auto-sostenida y el poder oxidante. En la legislación de la Organización Marítima Internacional (OMI) (*Código de prácticas de seguridad relativas a las cargas sólidas a granel y Recomendaciones relativas al transporte de mercancías peligrosas* (Naciones Unidas)), NPK con más de 70 % en peso de nitrato de amonio se clasifica como un oxidante. De modo que si un NPK contiene más de 70 % de nitrato de amonio, el producto de NPK ha de someterse a ensayo en cuanto a su capacidad de detonación y si este ensayo da un resultado negativo, el envío a granel puede tener lugar en recipientes especiales y el producto ha de almacenarse según las regulaciones especiales. El resultado es un mayor coste y un producto fertilizante menos competitivo. Existe igualmente un temor al mal uso de fertilizantes en los que el nitrato de amonio excede el 70 % como un explosivo. Por este motivo, varios mercados son reacios a aceptar de ninguna manera productos de NPK si contienen más de un 60-65 % en peso de nitrato de amonio.

La fuente principal de nitrógeno en los fertilizantes fabricados por el procedimiento del nitrofosfato es el nitrato de amonio. Un contenido del 65 % en peso de nitrato de amonio corresponde a un contenido de nitrógeno total de 22,7 % en peso de la formulación fertilizante. De este modo, ya que el 2-3 % en peso de unidades N también proceden de MAP/DAP (fosfato de monoamonio/fosfato de diamonio), un NPK con 65 % en peso de nitrato de amonio tendrá normalmente menos de 25 % en peso de nitrógeno. Así, se necesitan compuestos adicionales que contienen nitrógeno cuando la cantidad de nitrato de amonio en un fertilizante de NPK se limita a ≤ 65 % en peso debido a la seguridad. Asimismo, el aumento del contenido de N debe proceder de otras fuentes de N que se disuelven preferentemente en la solución de NP, antes de la evaporación. Las fuentes de N de interés actual se mencionan en la Tabla 1:

Tabla 1. Fuentes de N

Fuente de N	Contenido de N % en peso	Punto de fusión °C	Forma
Urea	46	132	Granulada/gránulos
MAP	12	190	Gránulos
DAP	21	d 155	Gránulos
KNO_3	13,8	325	Cristalina granulada
Sulfato de amonio	21	d 235	Cristalina
d = descompuestos			

Las ventajas y desventajas de los compuestos presentes en la Tabla 1 son los siguientes:

Urea

La urea es la fuente de N más barata disponible y una idea podría ser disolver urea en la solución de NP para fabricar una masa fundida de NP-urea y luego solidificarla en una torre de granulado.

Desafortunadamente la urea y el nitrato de amonio no son compatibles ya que estos dos componentes forman una composición química que tiene una humedad crítica en torno al 17-18 % en peso. Esto significa que el producto sólido se licuaría en un breve periodo de tiempo cuando se almacenara.

MAP/DAP

MAP y DAP se disponen en el mercado tanto como productos cristalinos como granulares. El precio de estos productos (fuente de P soluble en agua), no obstante, no los hacen interesantes como fuente de N en un procedimiento del nitrofosfato que produce P soluble en citrato y en agua.

5 KNO₃

El nitrato de potasio, KNO₃, es normalmente un fertilizante de especialidad caro, pero es a la vez una fuente de K y N, la sal podría ser de cierto interés en el procedimiento del nitrofosfato.

10 No obstante, reemplazar nitrato de amonio con nitrato de potasio no tendría sentido alguno respecto a la seguridad puesto que las normas de la OMI dicen que KNO₃ se tratará como nitrato de amonio si cantidades equivalentes de amonio están presentes. Dado que nitrofosfato NPK contiene MAP/DAP, KNO₃ será equivalente a nitrato de amonio en cuanto a su clasificación.

Sulfato de amonio

15 El sulfato de amonio se dispone en el mercado ante todo como un material cristalino. El material es relativamente barato y es a la vez una fuente de N y S. Ya que S es agrónomicamente valioso, sería de gran interés usar sulfato de amonio para la fabricación de un NPK de elevada calidad o NP con N ≥ 25 % en peso.

La presente invención se dirige, por lo tanto, hacia la búsqueda de un procedimiento de empleo de sulfato de amonio en la fabricación de NPK de elevada calidad o NP con N ≥ 25 % en peso.

Técnica anterior

20 El documento GB 1.377.875 describe un procedimiento de tratamiento de un fertilizante de múltiples nutrientes con tendencia a la descomposición exotérmica y que comprende nitrato de amonio, fosfato de dicalcio y un cloruro, el procedimiento comprende la adición de 3 a 25 % en peso de sulfato de amonio y fosfato de mono-/diamonio para proporcionar una proporción de fosfato soluble en agua en relación con el contenido de fosfato total de 30 a 70 % en peso. Según el documento GB 1.377.875, aproximadamente es necesario 5 % en peso de fosfato de amonio para evitar la descomposición latente en un fertilizante 13/13/21, y aproximadamente 10 % en peso de fosfato de amonio en un fertilizante 15/15/15. El fertilizante descrito en este caso es un fertilizante de clase pobre en nitrógeno producido por granulación.

30 El documento GB 1.221.791 describe un procedimiento de fabricación de mezclas fundidas que consisten en nitrato de amonio y fosfato de amonio que comprende hacer reaccionar, en una primera etapa, ácido fosfórico y/o ácido nítrico con amoníaco, en presencia de iones nitrato y fosfato, el amoníaco se usa en una cantidad en exceso de la que puede absorberse por la mezcla de reacción; y poner en contacto, en una segunda etapa, el amoníaco que no se absorbe en la primera etapa con más ácido nítrico y/o ácido fosfórico que tienen por objeto usarse en la primera etapa; ambas etapas se llevan a cabo en el punto de ebullición de la mezcla de los materiales usados en esa etapa y a una presión subatmosférica. Cualquier ácido fosfórico que está presente se convierte en fosfato de amonio con una relación atómica N:P en el intervalo 0,9:1 a 1,8:1, tal como, por ejemplo, fosfato de monoamonio. La relación N:P₂O₅ en peso del producto de la presente invención depende de las cantidades relativas de nitrato de amonio y fosfato de amonio en el producto y puede variar de 1:2 a 3:1. El producto contiene deseablemente al menos 10 % en peso de fosfato de amonio. El contenido de agua del producto de la presente invención se encuentra adecuadamente en el intervalo de 0,05 % a 4 % en peso y está preferentemente en el intervalo de 0,1 % a 1 % en peso. El ácido sulfúrico también puede estar presente si se desea, pero la cantidad de ácido sulfúrico es preferentemente inferior al 20 % en peso basado en el peso de la mezcla de reacción.

40 El documento US 3.366.468 describe un procedimiento que hace que el nitrato de amonio calidad para fertilizante sea resistente al fuego e insensible a la detonación por adición a ello de 5 a 10 % de fosfato de amonio o una mezcla del mismo con cloruro de potasio o sulfato de amonio. El producto obtenido es una mezcla completa, íntima y uniforme de los ingredientes y es altamente resistente al fuego e insensible a la detonación.

45 Así, son necesarios fertilizantes de NP o NPK seguros que contengan N por encima de 25 % en peso. Ventajosamente, los fertilizantes de NP o NPK también muestran preferentemente una baja tendencia de apelmazamiento y alta resistencia a las partículas para permitir el almacenamiento y el envío sin sinterización o formación de polvo.

Objetivo de la invención

50 El objetivo principal de la presente invención es desarrollar un procedimiento adecuado para su uso en el procedimiento del nitrofosfato granulado para producir NPKs o NPs preferentemente con ≥ 25 % en peso de nitrógeno y un contenido de nitrato de amonio total ≤ 70 % en peso, y que no son ni oxidantes ni muestran capacidades para detonarse en los ensayos oficiales de la OMI.

Un objetivo adicional es lograr productos de NPK/NP que tengan una elevada calidad física para el envío a granel en todo el mundo, es decir, los productos de NPK o NP deben tener una tendencia al apelmazamiento lo suficientemente baja y resistencia a las partículas como para soportar una presión de 1 kg/cm^2 durante tres meses a una temperatura de $30\text{-}35 \text{ }^\circ\text{C}$ sin sinterización o formación de polvo.

- 5 Estos y otros objetivos de la invención se consiguen mediante las características descritas en la descripción de la invención y/o las reivindicaciones de patente.

Descripción de la invención

10 Los inventores han descubierto que mediante el uso de sulfato de amonio como aditivo, con el tiempo, añadiendo una o más sales de cloruro de potasio/sulfato de potasio, a una suspensión/masa fundida de AN-MAP (nitrato de amonio-fosfato de monoamonio) poco antes de la particulación, es posible proporcionar un fertilizante rico en N-NP o rico en N-NPK preferentemente con $N \geq 25 \%$ en peso que tiene menos de 70% en peso de AN, y que exhibe cualidades físicas que permiten el envío a granel seguro en todo el mundo. La suspensión/masa fundida puede comprender también DAP-DCP (fosfato de diamonio-fosfato de dicalcio), y componentes adicionales en pequeñas cantidades.

15 La invención se refiere a un procedimiento de producción de fertilizantes no oxidantes ricos en N-NP o ricos en N-NPK que tienen $N \geq 25 \%$ en peso, que comprenden la formación de una masa fundida/suspensión que contiene nitrato de amonio y fosfato de monoamonio y menos de 2% en peso de agua, el procedimiento se caracteriza porque poco antes de la particulación de la masa fundida, en el caso de producción de fertilizantes ricos en N-NP, se añaden sulfato de amonio sólido y de $0,1$ a 10% en peso de un aglutinante de agua para obtener una composición general de la masa fundida de manera tal que $N \geq 25 \%$ en peso y el nitrato de amonio es $< 70 \%$ en peso, o en el caso de producción de fertilizantes ricos en N-NPK, se añaden sulfato de amonio sólido, de $0,1$ a 10% en peso de un aglutinante de agua y al menos una sal de potasio sólido para obtener una composición general de la masa fundida de manera tal que $N \geq 25 \%$ en peso y el nitrato de amonio $< 70 \%$ en peso, y posteriormente la masa fundida se particula para formar partículas sólidas.

25 Así, la invención se refiere a un procedimiento de producción de un fertilizante rico en N-NP o rico en N-NPK preferentemente con $N \geq 25 \%$ en peso que tiene menos de 70% en peso de AN, a partir de una masa fundida que comprende nitrato de amonio, fosfato de amonio, opcionalmente también DAP, DCP y pequeñas cantidades de otros componentes. AS sólido se mezcla en una masa fundida de NP casi libre de agua ya sea solo o junto con una sal de potasio, en el que después la masa fundida se particula preferentemente por granulado. El contenido de agua de la masa fundida puede ser inferior a 2% en peso, preferentemente inferior a 1% en peso. La masa fundida tiene $N/P > 2,1$ (igual a $N/P_2O_5 > 0,9$) y $Ca/P < 1$, preferentemente $0,3\text{-}0,7$. La sal de potasio es KCl o K_2SO_4 o una mezcla de estos.

35 AS se añade como cristalino o molido, con un tamaño de partículas con un valor de d_{50} en el intervalo comprendido entre $0,10$ y $0,90 \text{ mm}$, preferentemente $0,40\text{-}0,60 \text{ mm}$. Además de $0,1$ a 10% en peso de reactivo, preferentemente $0,2\text{-}1 \%$ en peso, MgO , CaO finamente divididos u otro agente aglutinante fuerte de agua se añaden a la masa fundida. El tamaño medio de partículas es preferentemente de $0,2\text{-}3,0 \text{ mm}$. La cantidad total de sal mezclada en la masa fundida debe ser inferior a 52% en peso, preferentemente inferior a 45% en peso.

40 Se obtiene un producto que fluye de forma libre, granulado rico en N-NPK/NP, en el que el contenido de nitrógeno oscila entre $25\text{-}29 \%$ en peso con un contenido de $NO_3\text{-}N < 12,2 \%$ en peso, preferentemente $< 11,4 \%$ en peso, y P soluble en agua es $\geq 45 \%$ y P soluble en ácido cítrico es $\geq 95 \%$ y el contenido total de sulfato de amonio es inferior a 30% en peso, preferentemente inferior a 22% en peso. El contenido de K_2O variará normalmente entre 0 y 10% . El contenido de azufre se definirá por la cantidad de AS y/u otras fuentes de azufre usadas (kiseritt, SOP etc.).

45 El procedimiento de granulado resulta preferente debido a que es un procedimiento bien conocido que da partículas sólidas con contenidos de agua pequeños. En el procedimiento de granulado del nitrofosfato, una solución de nitrato de amonio-fosfato de amonio (NP) se convierte en una masa fundida que contiene menos de 2% en peso, preferentemente 1% en peso de agua por evaporación. Se añade la sal de potasio en la masa fundida, en un mezclador a $135\text{-}170 \text{ }^\circ\text{C}$ antes del granulado en una cuba de hilado. Con la correcta composición de NP es posible añadir hasta aproximadamente 50% en peso de material sólido (material reciclado y sal) antes del granulado. Para una descripción adicional del procedimiento de granulado, se hace referencia a *Ullmann's Encyclopaedia of Industrial Chemistry*, Vol. A19, págs.447-452, 1991.

Verificación de la invención

55 Los inventores han realizado una serie de experimentos con el fin de verificar el efecto de la invención. En primer lugar, se intentó la sustitución de nitrato de amonio con sulfato de amonio antes de la evaporación y granulado.

Experimento 1A comparativo

Una solución de NP con relación N/ P 6,1 se fabricó a partir de AN, MAP, DAP, CaHPO_4 y 15-16 % en peso de agua. El pH se ajustó a 5,8 mediante el uso de amoníaco. La solución se calentó hasta ebullición a aprox. 130 °C. El reflujo se usó con el fin de no perder agua. 10, 20 y 30 % en peso de AS finamente dividido (valor de d50 del tamaño de partículas inferior a 0,2 mm) (basado en el material seco en una solución de NP) se añadió a la solución de NP mientras se agitaba. La suspensión/solución de NP-AS se evaporó al vacío hasta un contenido de agua de 0,5 % en peso (0,2 Bar y temperatura de 180 °C) para fabricar una masa fundida de NP-AS.

Se realizaron las siguientes observaciones. No fue posible disolver todos los cristales en los dos niveles más elevados de AS. Se descubrió que la viscosidad de la suspensión de NP-AS a 170 °C era 70 y 85 cP cuando contenía 20 y 30 % en peso de AS, respectivamente. Estos valores fueron 30 y 40 % superiores a la viscosidad de la masa fundida sin AS. Las composiciones de la masa fundida de NP-AS aún podrían bombearse pero el material sólido se depositó en las paredes y en consecuencia habría un gran riesgo de producirse depósitos en los evaporadores de la planta y la posible obstrucción de las tuberías.

Experimento 1B comparativo

NP 29-06 granulado (un producto que comprende 29 % en peso de N y 6 % en peso de P_2O_5) puede producirse en el procedimiento del nitrofosfato por evaporación de una solución de NP (N/P = 11) en una masa fundida de NP que contiene 81 % en peso de AN, 5,3 % en peso de MAP, 0,6 % en peso de DAP, 5,3 % en peso de CaHPO_4 , 0,5 % en peso de agua y 7,3 % en peso de material de relleno antes del granulado. Con el fin de reducir el contenido de AN hasta ≤ 70 , la siguiente prueba se llevó a cabo: una solución de NP (N/P = 11) que contiene 68,6 % en peso de AN, 5,3 % en peso de MAP, 0,6 % en peso de DAP, 6,3 % en peso de CaHPO_4 y 20 % de agua en peso se mantuvo a 120-125 °C, mientras que se añade hasta 16 % en peso AS finamente dividido durante la agitación (16 % en peso de material seco en una solución de NP). A continuación, se fabricó la suspensión/solución a hervir para evaporar el agua a fin de fabricar una masa fundida con 0,5 % en peso de agua para el granulado. Se hicieron las siguientes observaciones. A medida que el contenido de agua se reducía, la viscosidad aumentó y los depósitos se formaron en las paredes del evaporador. La viscosidad a 170 °C y 0,5 % en peso de agua era 41cP. La difracción de rayos X de los depósitos mostró AS sin disolver.

Una vez más, se concluyó que era demasiado arriesgado usar este procedimiento en la planta ya que los depósitos importantes en los serpentines calentadores y en las tuberías bloquearían eventualmente la planta. El experimento 1A y 1B indica que no es posible añadir AS a una solución de NP antes de la evaporación y granulado. A continuación, se decidió investigar la adición de sulfato de amonio cristalino a la masa fundida de NPK antes del granulado, pero tras la evaporación.

Experimento 2A comparativo

En el procedimiento de granulado del nitrofosfato, $\text{KCl}/\text{K}_2\text{SO}_4$ se mezcla en la masa fundida de NP libre de agua durante aproximadamente 20 s antes del granulado. NPK 20-11-7,5 granulado puede fabricarse por granulado de una masa fundida/suspensión que consiste en 53 % en peso de AN, 12 % en peso de MAP, 0,7 % en peso de DAP, 6 % en peso de CaHPO_4 y 12 % en peso de KCl, junto con 16 % peso de material de relleno (dolomita no reactiva).

En este experimento, una masa fundida de NP que consiste en 65,8 % en peso de AN, 21,9 % en peso de MAP, 1,3 % en peso de DAP, 11 % en peso de CaHPO_4 a 160 °C se mezcló a fondo en un pequeño contenedor durante 20 segundos, con AS cristalino finamente dividido y material de relleno para dar una composición de suspensión general de 20 % en peso de N, 11 % en peso de P_2O_5 , 7,5 % en peso de K_2O y 7 % en peso de S. (aprox. 30 % en peso de AS). Posteriormente, se añadió la suspensión/masa fundida sobre una placa metálica fría en la que se solidificó inmediatamente. Sorprendentemente, el tiempo de solidificación no fue significativamente superior al de la masa fundida de NPK 20-11-7,5 sin AS.

Experimento 2B comparativo

Alentados por los resultados en el experimento 2A, se llevó a cabo una prueba en la planta. Una masa fundida de NP que consiste en 86,7 % en peso de AN, 9,5 % en peso de MAP, 0,6 % en peso de DAP y 3,1 % en peso de CaHPO_4 a 165 °C se mezcló a fondo en el mezclador de la planta con AS finamente dividido (d50 = 0,15mm) y KCl para dar una composición general de NPK 27-05-05 y con cerca de 12,5 % en peso de AS. Tras haber transcurrido 20 segundos de mezclado, la suspensión/masa fundida se perló. Se añadió AS a la masa fundida: 15,8 kg por 100 kg de masa fundida. Se añadió KCl a la masa fundida: 10,1 kg por cada 100 kg de masa fundida.

Las partículas redondas grandes se formaron en la torre de granulado, las partículas se trataron con un agente antiapelmazante. Las partículas tenían las siguientes propiedades:

- pH (1+9): 4,4 (1+9 significa 1 parte de producto y 9 partes de agua)
- densidad aparente: 0,97 kg/l

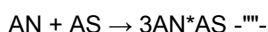
- resistencia a la compresión: 4,5 kg (partículas que tienen un diámetro de 2 mm)
- índice de apelmazamiento de laboratorio: 950-1000 (> 1000 no es aceptable)
- contenido de agua: 0,50 % en peso (procedimiento gravimétrico).

5 El análisis de las partículas mostró la siguiente composición: 27 % en peso de N, 5 % en peso de P₂O₅, 5 % en peso de K₂O y 3,0 % en peso de S.

El índice de apelmazamiento de laboratorio es un ensayo definido internamente en el que el producto se expone a una presión de kg/cm² y aire húmedo. Los índices superiores a 1000 no son aceptables.

10 Para someter a ensayo la estabilidad del producto de NPK, se llevó a cabo un ensayo de hinchamiento en el que se almacenan 2 kg de material granulado durante 2 días a 60 °C, en un contenedor de plástico cerrado. El aumento de volumen específico revelaría una tendencia a una reacción posterior, al apelmazamiento y a la desintegración del producto con el tiempo. El ensayo de hinchamiento mostró un aumento en el volumen específico, ΔV del 15 %. Un ΔV del 0-3 % significa una tendencia muy baja a las reacciones posteriores durante el almacenamiento, ΔV del 3-7 % significa un cierto riesgo de las reacciones posteriores, ΔV del 7-15 % significa un riesgo sustancial de las reacciones posteriores, y ΔV ≥ 5 % significa un producto muy inestable.

15 De este modo, el ensayo de hinchamiento indicó reacciones posteriores en el producto, que se confirmaron por difracción de rayos X antes y después del ensayo de hinchamiento. La difracción de rayos X mostró que las siguientes reacciones estaban presentes en el material granulado:



20 Estas reacciones químicas dan lugar a la expansión del volumen, al apelmazamiento y a la desintegración de las partículas, y se observó que AS cristalino tenía un efecto muy corrosivo sobre el acero.

El experimento 2B dio la siguiente observación: NPK 27-5-5 puede fabricarse mediante la adición de AS cristalino pero las partículas son muy inestables. AS sólido cristalino parece tener un efecto corrosivo sobre el acero.

Experimento 2C comparativo

25 La reactividad de AS tuvo que minimizarse con el fin de aumentar la estabilidad de NPK 27-5-5 granulado. Se decidió tratar con cristales de AS con un tamaño de partículas más grande. Así, una nueva prueba se llevó a cabo en la planta con la misma composición de masa fundida y la misma cantidad de KCl y AS, pero actualmente AS tuvo un valor de d₅₀ = 0,68 mm.

30 Se hicieron las siguientes observaciones y los resultados del ensayo. Propiedades del producto y resultados del ensayo de hinchamiento:

- pH (1+9) = 4,5
- densidad aparente: 0,95 kg/l
- resistencia a la compresión: 4,0 kg (partículas con un diámetro de 2 mm)
- índice de apelmazamiento de laboratorio: 750 (apropiado)

35 - contenido de agua: 0,46 % en peso

El análisis dio la misma composición que en el Experimento 2B, y el ensayo de hinchamiento dio ΔV = 8 %. De este modo, mediante el aumento del tamaño de partículas de AS, tanto la tendencia al apelmazamiento como el ensayo de hinchamiento dieron mejores valores pero aún así la tendencia de hinchamiento es elevada y la difracción de rayos X aún podría detectar las reacciones mencionadas en 2B.

Experimento 2D

40 Con el fin de obtener una menor reactividad del sistema químico, se decidió disminuir el contenido de agua del producto acabado. Un contenido menor de agua se puede obtener mediante la reducción del contenido de agua de la masa fundida de NP antes del granulado, o mediante la adición de aglutinantes de agua. Por lo tanto, una nueva prueba de planta se llevó a cabo, en la que se añadieron KC1, AS y MgO activo a la masa fundida de NP en el mezclador. La prueba se llevó a cabo tal como se describe en el Experimento 2B pero ahora usando AS con un valor de d₅₀ = 0,5 y añadiendo 0,6 % en peso de polvo de MgO finamente dividido activo.

45 Se hicieron las siguientes observaciones y los resultados del ensayo. Propiedades del producto y resultados del ensayo de hinchamiento:

- pH (1+9): 5,0
- densidad aparente: 0,95 kg/l
- resistencia a la compresión: 4,5 kg (partículas con un diámetro de 2 mm)
- índice de apelmazamiento de laboratorio: 550 (adecuado)

5 - contenido de agua: 0,45 % en peso

El análisis dio la misma composición que en el Experimento 2B, y el ensayo de hinchamiento dio $\Delta V = 1,5 \%$.

Capacidad de descomposición auto-sostenida:

10 Los ensayos con cubeta se llevaron a cabo según los procedimientos de la OMI. Con el fin de clasificar NPK como una calidad C (no es capaz de descomposición auto-sostenida), el contenido de AN tiene que estar por debajo de 70 % y el producto ha de realizarse negativamente en una cubeta abierta definida por la OMI. Esta cubeta de NPK se calienta por el fuego hasta que se inicia la descomposición. Cuando se eliminan las fuentes de calor, la descomposición puede continuar (rendimiento positivo) o detenerse (rendimiento negativo).

15 El producto producido por el procedimiento descrito no se descompuso de manera auto-sostenida ni en la cubeta abierta o cerrada. De este modo, mediante la adición de MgO y AS relativamente grueso a una masa fundida de NP en un mezclador antes del granulado, se produjo un NPK 27-5-5 de elevada calidad. Este N-NPK rico tiene un contenido total de AN = 68,6 % en peso, lo que significa que no se clasificará como un oxidante según las normas de la OMI. Asimismo, la adición de MgO a la sal de AS redujo fuertemente el efecto corrosivo del AS sobre el acero.

Experimento 2E

20 Una masa fundida de NP que consiste en 87,3 % en peso de AN, 0,6 % en peso de DAP, 8 % en peso de MAP y 4 % en peso de CaHPO_4 a 180 °C se mezcló a fondo con 12,3 kg de KCl, 15,8 % en peso de AS y 0,7 kg de MgO por 100 kg de masa fundida. El tiempo de mezclado fue de aproximadamente 20 segundos antes del granulado.

Se hicieron las siguientes observaciones y los resultados del ensayo. Propiedades del producto y resultados del ensayo de hinchamiento:

- pH (1+9): 5,1
- 25 - densidad aparente: 0,94 kg/l
- resistencia a la compresión: 4,3 kg
- índice de apelmazamiento de laboratorio: 600 (adecuado)
- contenido de agua: 0,44 % en peso

30 El análisis dio la siguiente composición: 27 % en peso de N, 5,7 % en peso de P_2O_5 , 6 % en peso de K_2O y 3 % en peso de S. El ensayo de hinchamiento dio $\Delta V = 0,8 \%$.

De este modo, mezclando AS con un valor de $d_{50} = 0,5 \text{ mm}$ y 0,5-0,6 % en peso de MgO en la masa fundida de NP dada a 180 °C antes del granulado, se produjo un producto de NPK 27-6-6, que tiene 67,4 % en peso de AN. Esto significa que el producto no se clasificará como un oxidante según la OMI. Asimismo, el producto tiene una excelente calidad física como se demuestra por un ensayo de bolsa convencional.

35 Además del ensayo de apelmazamiento de laboratorio, existe también un ensayo de bolsa convencional que se ha llevado a cabo en todos los N-NPK ricos y las calidades acabadas, resultando todo en índices de 1 a 3 (véase la explicación a continuación).

40 El ensayo de bolsa convencional se notifica con los siguientes índices: material de flujo libre, índice 1; material débilmente sinterizado, índice 2; material moderadamente apelmazado que se afloja moviendo la bolsa hacia arriba y abajo, índice 3; y material fuertemente apelmazado, no aceptable, índice 4. El ensayo de bolsa convencional se realiza según se indica: bolsas herméticas (25 kg, cuatro bolsas) de fertilizante acabado se almacenan en una pila junto con 1 bolsa de fertilizante no recubierto y se sometieron a una presión de 1 kg/cm^2 durante tres meses. En los ensayos llevados a cabo en N-NPKs ricos la temperatura ha fluctuado entre 15 y 25 °C. Después de tres meses, las bolsas se evaluaron en cuanto al grado de apelmazamiento y cada bolsa adquiere un índice de apelmazamiento.

45 *Capacidad de descomposición auto-sostenida*

Los ensayos con cubeta se llevaron a cabo según los procedimientos de la OMI. El producto en este experimento tuvo un comportamiento negativo en los ensayos con cubeta de la OMI, tanto en cubetas abiertas como cerradas. El producto también se sometió a ensayo en un ensayo de detonación definido por la OMI. El resultado fue negativo.

Experimento 2F

5 Una masa fundida de NP a 180 °C, que consiste en 87,4 % en peso de AN, 7,2 % en peso de MAP, 0,4 % en peso de DAP y 4,9 % en peso de CaHPO₄ se mezcló a fondo durante 20 segundos con KCl cristalino, AS y MgO en el mezclador de la planta. Las cantidades de sal usadas fueron 22,5 kg de KCl, 20,2 kg de AS (d₅₀ = 0,50) y 0,7 kg de MgO por 100 kg de masa fundida de NP.

La suspensión se perló con una temperatura de suspensión entre 145-155 °C.

Se hicieron las siguientes observaciones y los resultados del ensayo. Propiedades del producto:

- densidad aparente: 0,96 kg/l
- resistencia a la compresión: 4,0 kg
- 10 - índice de apelmazamiento: 650 (adecuado)
- contenido de agua: 0,40 % en peso

15 El análisis dio la siguiente composición: 25 % en peso de N, 5 % en peso de P₂O₅, 9,8 % en peso de K₂O, y 3,4 % en peso de S. El ensayo de hinchamiento dio $\Delta V = 0,2$ %. El ensayo de la capacidad de descomposición auto-sostenida fue negativo en ambas cubetas abiertas y cerradas. El ensayo de detonación también fue negativo. El producto no se detonó en el ensayo de detonación de la OMI.

De este modo, mediante la mezcla de KCl cristalino, AS y polvo de MgO en la masa fundida de NP especificada, se produjo un NPK 25-5-10 de elevada calidad. La calidad tiene 60,7 % en peso de AN, y no se clasificará por lo tanto como un oxidante.

Experimento 2G

20 Procedimiento similar al de los Experimentos 2B-2F, pero ahora una masa fundida de NP se mezcla con AS cristalino, y MgO, para dar NP28-7 + 5S.

El análisis dio la siguiente composición: 27,6 % en peso de N, 2,6 % en peso de P total, 4,6 % en peso de S (60,6 % en peso de AN, 19 % en peso de AS, 1 % en peso de MgO).

Las propiedades físicas aún son muy buenas.

25 Los ejemplos dados describen un procedimiento para uso del procedimiento de granulado del nitrofosfato para fabricar NPK rico en N (≥ 25 % en peso) y con excelentes propiedades físicas sin exceder el 70 % en peso de contenido de AN, que según la OMI, se establece para ser el límite de oxidantes de NPK. Mediante el uso de este procedimiento, ciertos N-NPKs ricos (≥ 25 % en peso) pueden fabricarse sin exceder 65 % en peso.

30 Además, se ha demostrado que las fórmulas obtenidas no son capaces de descomposición auto-sostenida según los ensayos con cubeta oficiales (cubetas abiertas y cerradas).

REIVINDICACIONES

- 1.- Procedimiento de producción de fertilizantes no oxidantes ricos en N-NP o ricos en N-NPK que tienen $N \geq 25\%$ en peso, que comprenden la formación de una masa fundida/suspensión que contiene nitrato de amonio y fosfato de monoamonio y menos de 2% en peso de agua, estando el procedimiento **caracterizado porque** poco antes de la particulación de la masa fundida,
 5 en el caso de producción de fertilizantes ricos en N-NP, se añaden sulfato de amonio sólido y de $0,1$ a 10% en peso de un aglutinante en agua para obtener una composición general de la masa fundida de manera tal que $N \geq 25\%$ en peso y el nitrato de amonio es $< 70\%$ en peso, o
 10 en el caso de producción de fertilizantes ricos en N-NPK, se añaden sulfato de amonio sólido, de $0,1$ a 10% en peso de un aglutinante en agua y al menos una sal de potasio sólido para obtener una composición general de la masa fundida de manera tal que $N \geq 25\%$ en peso y el nitrato de amonio $< 70\%$ en peso, y posteriormente la masa fundida se particula para formar partículas sólidas.
- 2.- Procedimiento según la reivindicación 1,
caracterizado porque,
 15 - el contenido de agua de la masa fundida antes de la adición de sulfato de amonio, o de sulfato de amonio y de sal de potasio es inferior a 1% en peso, y
 - el sulfato de amonio sólido tiene un tamaño de partículas con un valor de d_{50} en el intervalo de $0,10$ - $0,90$ mm.
- 3.- Procedimiento según la reivindicación 1 o 2,
caracterizado porque,
 20 - la masa fundida/suspensión también comprende fosfato de diamonio, fosfato de dicalcio, y cantidades pequeñas de otros componentes antes de la adición de sulfato o de sulfato de amonio y de al menos una sal de potasio.
- 4.- Procedimiento según la reivindicación 1 o 2,
caracterizado porque
 25 - la masa fundida tiene $N/P_2O_5 > 0,9$, y
 - $Ca/P < 1$, preferentemente $0,3$ - $0,7$.
- 5.- Procedimiento según la reivindicación 1 o 2,
caracterizado porque
 la sal de potasio es KCl, K_2SO_4 , o una mezcla de los mismos.
- 6.- Procedimiento según la reivindicación 1 o 2,
caracterizado porque
 30 las partículas de sulfato de amonio tienen un tamaño de partícula con un valor de d_{50} en el intervalo de $0,40$ - $0,60$ mm.
- 7.- Procedimiento según la reivindicación 1,
caracterizado porque
 35 el aglutinante en agua es $0,2$ - 1% en peso de MgO y/o de CaO finamente divididos.
- 8.- Procedimiento según la reivindicación 7,
caracterizado porque
 el tamaño de partícula medio de las partículas de MgO es de $0,2$ - $3,0$ mm.
- 9.- Procedimiento según la reivindicación 1 o 2,
caracterizado porque
 40 la cantidad total de sal mezclada en la masa fundida es inferior a 52% en peso, preferentemente inferior a 45% en peso.
- 10.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes,
caracterizado porque
 45 la masa fundida se particula por granulado.
- 11.- Gránulos de fertilizantes ricos en N-NPK o ricos en N-NP granulados que fluyen de forma libre que comprenden sulfato de amonio,
caracterizados porque
 50 - el contenido de nitrógeno está comprendido entre 25 - 29% en peso con un contenido de NO_3 -N inferior a $12,2\%$ en peso, preferentemente inferior a $11,4\%$ en peso,
 - P soluble en agua es $\geq 45\%$ y P soluble en ácido cítrico es $\geq 95\%$,
 - el contenido total de sulfato de amonio es inferior a 30% en peso, preferentemente inferior a 22% en peso, y

- el contenido de un aglutinante en agua es de 0,1 a 10 % en peso.

- 5 12.- Fertilizantes no oxidantes ricos en N-NP o ricos en N-NPK que tienen $N \geq 25\%$ en peso, que comprenden además, en el caso de fertilizantes ricos N-NP: sulfato de amonio sólido y de 0,1 a 10 % en peso de un aglutinante en agua, y en el caso de fertilizantes ricos en N-NPK: sulfato de amonio sólido, de 0,1 a 10 % en peso de un aglutinante en agua y al menos una sal de potasio sólida, preparados por el procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10.
- 13.- Fertilizantes no oxidantes ricos en N-NP o ricos en N-NPK según la reivindicación 12, en los que el aglutinante en agua es de 0,2-1 % en peso de MgO y/o CaO finamente divididos.