

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 655 097**

51 Int. Cl.:

C01F 11/38 (2006.01)

C01F 11/44 (2006.01)

C05C 5/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **22.08.2005 PCT/PL2005/000054**

87 Fecha y número de publicación internacional: **23.03.2006 WO06031139**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.08.2005 E 05775413 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.10.2017 EP 1807351**

54 Título: **Procedimiento de producción de nitrato de calcio**

30 Prioridad:

16.09.2004 PL 37013104

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

16.02.2018

73 Titular/es:

NAWROCKI, ADAM (50.0%)

Ul. Bobrownicka 5 B

61-306 Poznan, PL y

OLSZEWSKI, RADOSLAW (50.0%)

72 Inventor/es:

NAWROCKI, ADAM y

OLSZEWSKI, RADOSLAW

74 Agente/Representante:

ARIAS SANZ, Juan

ES 2 655 097 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 nitrato de calcio

El objeto de la invención es un procedimiento de producción de nitrato de calcio. El nitrato de calcio se utiliza en agricultura, cultivo en invernaderos, tratamiento de agua y aguas residuales e industria de aditivos para hormigón. La alta calidad del nitrato de calcio, con un contenido muy bajo de sustancias insolubles, sin agentes antiaglomerantes, combinado con una baja higroscopicidad es especialmente necesaria en los cultivos de invernadero e hidropónicos. Además, el producto terminado debe caracterizarse por un bajo contenido de compuestos ferrosos, fosfatos y metales pesados.

Una descripción de patente RP no. 172651 presenta un procedimiento de producción de fertilizantes multicomponente líquidos fisiológicamente alcalinos, en el que las materias primas molidas de calcio y magnesio se insuflan como una suspensión con aire en un reactor con soluciones circulantes de nitrato de calcio y nitrato de magnesio, que contienen 380-450 g de nitratos/dcm³, mientras que los reactivos se pulverizan simultáneamente con nitratos de calcio y magnesio, a los que se ha añadido ácido nítrico de antemano. De este modo, se logra una descomposición de las materias primas de calcio y magnesio a una temperatura de 30 °C-60 °C. A continuación, el amoníaco gaseoso y la solución acuosa de polímero de acrilamida se alimentan simultáneamente al reactor. Para obtener un fertilizante líquido fisiológicamente alcalino, en la etapa final del procedimiento conocido, se añade tal cantidad de solución de nitrato de sodio que se logra la siguiente relación en peso de los componentes: 2,0-3,0 de calcio, 0,8-1,1 de magnesio y 3,6-4,0 de sodio.

En los procedimientos conocidos de producción de grado fertilizante de nitrato de calcio, la forma del producto obtenido a partir de la solución de nitrato de calcio en un procedimiento de, por ejemplo, reacción de fosforita con ácido nítrico, es de gran importancia. Es importante en las etapas finales de producción que los cristales de nitrato de calcio tengan una forma estable y no contengan impurezas tales como compuestos ferrosos y fluorosos, que son insolubles en agua y difíciles de separar por los procedimientos tradicionales de neutralización y purificación.

Se ha descrito un procedimiento de producción de nitrato de calcio cristalino, entre otros, en la descripción de patente US 4569677. El procedimiento conocido se basa en añadir semillas cristalinas a una solución concentrada de nitrato de calcio, que posteriormente se enfría por debajo de la temperatura de cristalización, de modo que en la etapa final se obtienen cristales de Ca(NO₃)₂, que se separan de la solución madre en forma de procedimientos de separación. Sin embargo, de acuerdo con la descripción de patente n.º WO 0183374 se obtiene nitrato de calcio cristalino mediante cristalización de la masa fundida que contiene 5 moles de Ca(NO₃)₂ y 1 mol de NH₄NO₃, mientras que el procedimiento se lleva a cabo en un granulador fluidizado, se enfría con aire a la temperatura de 30 °C-40 °C, y humedad relativa del aire por debajo del 30 %.

El nitrato de calcio cristalino tiene un punto de fusión bajo (45 °C-50 °C), ya que es un compuesto fuertemente higroscópico y tiende a compactarse, lo que dificulta el almacenamiento del producto. Para elevar el punto de fusión, se alimenta la masa fundida con un 6-8 % de nitrato de amonio, mientras que la tendencia del granulado y los cristales a compactarse se minimiza mediante la adición de agentes antiaglomerantes, en forma sólida o líquida. De acuerdo con la descripción de patente n.º EP 0255665 para reducir la higroscopia de nitratos, y de nitrato de calcio en particular, se añade un 0,1-0,5% en peso de agente antiaglomerante, que contiene un 2-10 % en peso de cera de polietileno, un 20-35 % en peso de cera microcristalina y un 60-80 % en peso de aceite mineral.

El documento GB 500830 divulga un procedimiento para la fabricación simultánea de nitrato de calcio y dióxido de carbono llevada a cabo en un recipiente cerrado a presión. El procedimiento se lleva a cabo en un recipiente cerrado en el que se introduce piedra caliza. El ácido nítrico se introduce por medio de una bomba y se pulveriza sobre la piedra caliza. El nitrato de calcio resultante pasa a la cámara colector. Por lo tanto, el ácido nítrico de hecho se lava por gravedad después de que alcanza la piedra caliza y, obviamente, pueden producirse zonas muertas que el ácido nítrico no alcanza. Como es obvio para una persona experta, especialmente con referencia al dibujo, la presión en el sistema de reacción es solo la presión del dióxido de carbono formado en la reacción. El dióxido de carbono debe eliminarse periódicamente a través de la salida.

El objetivo de la invención era desarrollar un procedimiento de producción de nitrato de calcio, que diera lugar a un producto de alta calidad, con una forma estable, sin agentes antiaglomerantes, y con un bajo contenido de fosfatos, fluoruros y metales pesados. Se ha demostrado que el procedimiento de producción de nitrato de calcio de acuerdo con la invención cumple este objetivo.

Un procedimiento de la invención es como se define en la reivindicación 1.

El procedimiento de la invención comprende, en primer lugar, la reacción, en columnas de flujo continuo, en las que el relleno es piedra caliza y, en segundo lugar, una cristalización de cinta continua del producto final. En las columnas, se produce una la reacción exotérmica de acuerdo con la siguiente ecuación:



Suponiendo que la altura del relleno es estable, y solo la velocidad de dosificación de ácido nítrico en el reactor

cambia en el procedimiento continuo, el aumento en la eficiencia del procedimiento está estrechamente relacionado con el contenido de ácido nítrico sin reaccionar en el líquido de reacción. La correlación entre la cantidad de ácido nítrico libre en el producto y el caudal de ácido nítrico a través del relleno es una función exponencial, estrechamente relacionada con la duración de la reacción. La correlación mencionada anteriormente se describe mediante la siguiente ecuación:

5

$$c_w = 0,0578 \cdot e^{\frac{1,76}{\tau}} \quad [\% \text{ en peso}]$$

en la que:

c_w - cantidad de ácido nítrico libre [% en peso],

$$\tau = \frac{V_{sw}}{\dot{V}_s + \dot{V}_z} \approx \frac{V_{sw}}{\dot{V}_s} \text{ - duración de la reacción [h],}$$

10 V_s - caudal de ácido nítrico [dm³/h],

V_z - caudal del material de relleno [dm³/h],

V_{sw} - espacio en el relleno [m³],

La producción de nitrato de calcio en un procedimiento continuo se lleva a cabo en columnas de flujo que funcionan en el intervalo de números de Reynolds característicos del flujo laminar:

$$Re_i = \frac{2}{3} \cdot \frac{\varphi}{1-\varepsilon} \cdot \frac{w_s \cdot d_e \cdot \rho}{\eta} \in (0,5-10)$$

15

en la que:

φ - factor de forma

w_s - caudal de ácido nítrico [m/s]

d_e - diámetro equivalente del relleno [m]

20 ρ - densidad en el reactor [kg/m³]

ε - superficie específica del relleno [m²/m³]

η - viscosidad [kg/ms].

Dicho procedimiento garantiza el grado máximo de reacción del ácido nítrico y la obtención de un producto, en el que la cantidad de ácido nítrico libre es de un 0,1-0,5 % en peso, preferentemente un 0,2 % en peso.

25 En la siguiente etapa del procedimiento, de acuerdo con la invención, el hidróxido de aluminio y el hidróxido de hierro, ambos insolubles en agua, se someten a un procedimiento de separación, mediante procedimientos de acuerdo con el estado de la técnica, usando sustancias con altos potenciales de oxidación y reducción. La suspensión resultante, insoluble en soluciones acuosas, se somete al procedimiento de floculación a la temperatura de 20 °C-25 °C, mediante la adición de polielectrolito catiónico, lo que permite la formación de sedimentos coloidales, que posteriormente se separan. El procedimiento de purificación del nitrato de calcio se lleva a cabo a pH 5-7.

30

El nitrato de calcio resultante en forma líquida se puede usar en agricultura, cultivo en invernadero o como aditivo de hormigón. Para obtener el producto en la forma sólida, de acuerdo con la invención, la solución de nitrato de calcio se concentra en evaporadores con la adición de nitrato de amonio mientras se asegura la siguiente relación en peso: 0,6-0,8 % de N-NH₄:26,8-27,2 % de CaO, que da lugar a la concentración óptima de un 26,8-27,2 % en peso. En el momento de la evaporación, las semillas cristalinas están apareciendo *in situ* en la cantidad de un 20-40 % del licor madre total, preferentemente un 30 %, mientras que el tamaño de las semillas varía en el intervalo de 0,01-0,5 mm. El procedimiento de concentración se lleva a cabo para asegurar una temperatura constante, y la concentración de CaO, de modo que no es necesario añadir semillas cristalinas obtenidas mediante trituración mecánica del producto final ni agentes antiaglomerantes, que posteriormente constituirían la impureza del producto final.

35

40

En la etapa final del procedimiento de acuerdo con la invención, la masa fundida de nitrato de calcio se cristaliza

después de ser enfriada. Preferentemente, durante el enfriamiento de los compuestos de boro en suspensión en cristalización, y los microelementos del grupo: Cu, Fe, Mn, Zn en forma de quelatos biodegradables o su mezcla se añaden hasta un 2,0 % en peso, lo que aumenta el alcance de la aplicación del producto final.

5 La masa fundida preparada de esta manera se bombea a un cristizador de banda, que se enfría con agua y opera de forma continua. La cristalización rápida y reducción del grado de desarrollo de la superficie de contacto del nitrato de calcio con el aire da lugar a una disminución significativa de la absorción de agua del ambiente por el producto final, en comparación con el producto final obtenido de acuerdo con las soluciones conocidas, en el que se produce nitrato de calcio en forma de gránulos de 1-2 mm de diámetro. El producto obtenido de acuerdo con la invención tiene la forma de copos. El gráfico presentado a continuación muestra la absorción de agua por nitrato de calcio a 10 una temperatura de 25 °C y una humedad relativa del aire del 65 %, y la muestra de nitrato de calcio no contiene agentes antiaglomerantes.

El nitrato de calcio producido por el procedimiento de acuerdo con la invención contiene: un 17,0-28 % en peso de CaO, un 0,1-0,3 % en peso de MgO dependiendo de la forma, ya sea líquida o sólida del producto final, un 0-0,2 % en peso de microelementos tales como: Cu, Fe, Mn, Zn en forma de quelatos biodegradables y de boro. El producto 15 obtenido de acuerdo con la invención, con su densidad aparente de 950 kg/m³ y solubilidad de 200 g en 100 g de agua a la temperatura de 20 °C, no contiene más de un 0,01 % de sustancias insolubles.

La figura 1 presenta la dependencia de la absorción de agua por nitrato de calcio a tiempo a una temperatura de 25 °C y una humedad relativa del aire del 65 %.

En comparación con otras tecnologías de producción conocidas, el producto obtenido está libre de impurezas tales como: iones fluoruro, iones de fósforo y metales pesados; por lo tanto, puede tener varias aplicaciones también en el 20 invernadero y cultivos hidropónicos.

Ejemplo 1 (ejemplo de referencia)

292 kg/h de piedra caliza y 500 l/h de un 53 % en peso de ácido nítrico se han alimentado de forma ininterrumpida a las columnas de flujo. Durante el procedimiento continuo de la reacción, con el flujo de ácido nítrico asegurado en el 25 número de Reynolds 1, se han obtenido 537 l/h de solución de nitrato de calcio, que contiene 916 kg de Ca(NO₃)₂ en 1 m³ de la solución. Después de almacenar 10 m³ de nitrato de calcio, el ácido nítrico libre restante se ha neutralizado con el uso de 50 l de suspensión de calcio. La oxidación y la separación de los compuestos ferrosos y de aluminio, que son ambos insolubles en agua, se han llevado a cabo a pH = 7, con 4 l de hipoclorito de sodio por 1 m³ de nitrato de calcio utilizado como agente oxidante. Después de la separación cuantitativa de sustancias 30 insolubles se ha llevado a cabo una floculación del sedimento con el uso de 200 l de polielectrolito catiónico al 0,1 %. El sedimento floculante se ha eliminado, en la primera etapa, con el uso de filtración a presión en una prensa filtrante, y en la segunda etapa con el uso de filtros de bujías. Se han añadido 166 l de agua por 1 m³ de nitrato de calcio a una solución transparente. Se ha obtenido un producto comercial con los siguientes parámetros:

CaO – 17 %

35 MgO – 0,1 %

N-NO₃ – 8,5 %

N-NH₄ – 0 %

pH – 6,5

d – 1500 g/cm³

40 Sustancias insolubles – 0,002 %

Ejemplo 2

537 kg/h de piedra caliza y 900 l/h de un 55 % en peso de ácido nítrico se han alimentado de forma ininterrumpida a las columnas de flujo. Durante el procedimiento continuo de la reacción, con el flujo de ácido nítrico asegurado en el 45 número de Reynolds 3, se han obtenido 966 l/h de solución de nitrato de calcio, que contiene 959 kg de Ca(NO₃)₂ en 1 m³ de la solución. Después de almacenar 10 m³ de nitrato de calcio, el ácido nítrico libre restante se ha neutralizado con el uso de 10 l de agua de amoníaco al 25 % en peso. La oxidación y la separación de los compuestos ferrosos y de aluminio, que son ambos insolubles en agua, se han llevado a cabo a pH = 7, con 4,5 l de hipoclorito de sodio por 1 m³ de nitrato de calcio utilizado como agente oxidante. Después de la separación cuantitativa de sustancias insolubles se ha llevado a cabo una floculación del sedimento con el uso de 200 l de 50 polielectrolito catiónico al 0,1 %. El sedimento floculante se ha eliminado, en la primera etapa, con el uso de filtración a presión en una prensa filtrante, y en la segunda etapa con el uso de filtros de bujías. Se ha añadido nitrato de amonio sólido a la solución transparente de acuerdo con la siguiente proporción N-NH₄:CaO = 0,6:27,0. Después de obtener una homogeneidad completa, la solución se ha concentrado hasta que se ha asegurado una concentración de un 27 % en peso de CaO, mientras que se ha producido *in situ* un 20 % en peso de semillas cristalinas. La masa

fundida preparada de esta manera se ha cristalizado en forma de copos en un cristizador de banda y ha dado lugar a un producto con los siguientes contenidos:

CaO – 27 %

MgO – 0,2 %

5 N-NO₃ – 14,2 %

N-NH₄ – 0,6%

Sustancias insolubles – 0,003 %

10 La máxima absorción de agua por el producto obtenido asciende a un 7 % con la humedad relativa del aire hasta el 60 % a la temperatura de 25 °C, presentando el gráfico la absorción de agua por el producto obtenido de acuerdo con la invención mostrada en la figura n.º 1.

Ejemplo 3

710 kg/h de piedra caliza y 1200 l/h de un 55 % en peso de ácido nítrico se han alimentado de forma ininterrumpida a las columnas de flujo. Durante el procedimiento continuo de la reacción, con el flujo de ácido nítrico asegurado en el número de Reynolds 6, se han obtenido 1290 l/h de solución de nitrato de calcio, que contiene 1150 kg de Ca(NO₃)₂ en 1 m³ de la mezcla de reacción. Después de almacenar 12 m³ de nitrato de calcio, el ácido nítrico libre restante se ha neutralizado con el uso de 18 l de agua de amoníaco al 25 % en peso. La oxidación y la separación de los compuestos ferrosos y de aluminio, que son ambos insolubles en agua, se han llevado a cabo a pH = 6, con 4,5 l de hipoclorito de sodio por 1 m³ de nitrato de calcio utilizado como agente oxidante. Después de la separación cuantitativa de sustancias insolubles se ha llevado a cabo una floculación del sedimento con el uso de 260 l de polielectrolito catiónico al 0,1 %. El sedimento floculante se ha eliminado, en la primera etapa, con el uso de filtración a presión en una prensa filtrante, y en la segunda etapa con el uso de filtros de bujías. Se ha añadido nitrato de amonio sólido a la solución transparente de acuerdo con la siguiente proporción N-NH₄:CaO = 0,8:26,8. Después de obtener una homogeneidad completa, la solución se ha concentrado hasta que se ha asegurado la concentración de un 27 % en peso de CaO, mientras que se ha producido *in situ* un 16% en peso de semillas cristalinas. Se han añadido 35 kg de Na₂B₄O₇ × 10H₂O y 215 kg de microelementos biodegradables quelados que contienen los siguientes elementos: Cu, Fe, Mn, Zn. La masa fundida preparada de esta manera se ha cristalizado en forma de copos en un cristizador de banda y ha dado lugar a un producto con los siguientes contenidos:

CaO – 26,8 %

MgO – 0,2 %

30 N-NO₃ – 14,6 %

N-NH₄ – 0,8 %

B – 0,03 %

Cu – 0,02 %

Fe – 0,06 %

35 Mn – 0,05 %

Zn – 0,03 %

Sustancias insolubles – 0,003 %

40 La máxima absorción de agua por el producto obtenido asciende a un 7 % con la humedad relativa del aire hasta el 60 % a la temperatura de 25 °C.

REIVINDICACIONES

- 1.El procedimiento de producción de nitrato de calcio en la forma sólida de copos mediante el tratamiento de la piedra caliza con ácido nítrico y la evaporación de la solución de nitrato de calcio, seguido de enfriamiento y cristalización del producto en la etapa sólida, **caracterizado porque** el procedimiento incluye las etapas de:
- 5 - la reacción entre el ácido nítrico y la piedra caliza llevada a cabo en un procedimiento continuo en columnas de flujo con un relleno en el que el relleno es piedra caliza a un caudal de ácido nítrico en el intervalo de número de Reynolds 0,5-10; para formar una solución de nitrato de calcio; y a continuación
- 10 - la concentración de la solución de nitrato de calcio por evaporación en evaporadores con la adición de nitrato de amonio en la relación en peso de un 0,6-0,8 % de N-NH₄:26,8-27,2 % de CaO llevada a cabo hasta que se producen semillas cristalinas para obtener suspensión de cristalización; seguido por
- enfriar la suspensión de cristalización obtenida y cristalización en un cristizador de banda que opera de forma continua, para obtener el producto final en la forma sólida de copos.
2. El procedimiento de producción de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** la concentración de la solución de nitrato de calcio se lleva a cabo hasta que se producen *in situ* semillas cristalinas en la cantidad de un 20-40 % en peso y la concentración de CaO es de un 26,8-27,2 % en peso.
- 15 3. El procedimiento de producción de acuerdo con la reivindicación 2, **caracterizado porque** la concentración se lleva a cabo hasta que se producen *in situ* semillas cristalinas en la cantidad de un 30 % en peso .
- 20 4. El procedimiento de producción de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** el procedimiento de enfriamiento se lleva a cabo con la adición de compuestos de boro y microelementos seleccionados del grupo que consiste en hierro Fe(III), manganeso Mn(II), cobre Cu(II) y zinc Zn(II) en forma de quelatos biodegradables o cualquiera de sus mezclas en la cantidad máxima de un 2,0 % en peso.

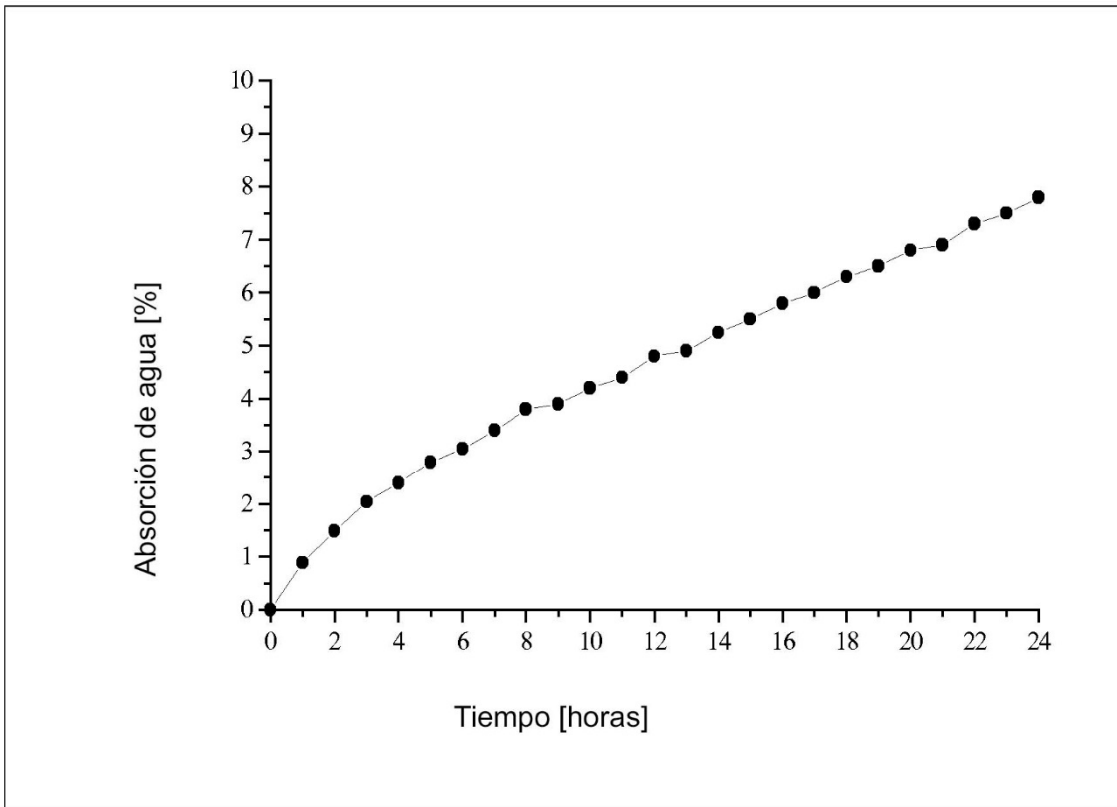


Fig. 1