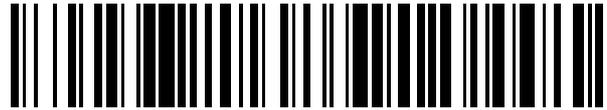


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 673 401**

51 Int. Cl.:

C05C 1/02 (2006.01)

C05D 9/02 (2006.01)

C05G 3/00 (2006.01)

B01J 2/30 (2006.01)

C05B 17/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **03.03.2015 PCT/EP2015/054424**

87 Fecha y número de publicación internacional: **11.09.2015 WO15132261**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.03.2015 E 15707161 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.04.2018 EP 3114096**

54 Título: **Método para proporcionar un recubrimiento inorgánico a partículas a base de nitrato de amonio**

30 Prioridad:

03.03.2014 NO 20140271

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

21.06.2018

73 Titular/es:

**YARA INTERNATIONAL ASA (100.0%)
P.O. Box 343 Skøyen
0213 Oslo, NO**

72 Inventor/es:

LEDOUX, FRANCOIS

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 673 401 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

Método para proporcionar un recubrimiento inorgánico a partículas a base de nitrato de amonio

5 **Campo de la invención**

La invención se refiere a un método para proporcionar un recubrimiento inorgánico para partículas a base de nitrato de amonio (AN), especialmente para partículas a base de nitrato de amonio para su uso como fertilizante, así como de un recubrimiento inorgánico para partículas a base de nitrato de amonio en sí. Dicho recubrimiento inorgánico es adecuado para proporcionar macronutrientes, micronutrientes o una combinación de los mismos a un fertilizante particulado. Adicionalmente, confiere a las partículas a base de nitrato de amonio propiedades deseables, tales como propiedades antiapelmazamiento, antihinchazón y resistencia al termociclado.

La invención se refiere además a un fertilizante particulado a base de nitrato de amonio, que comprende las partículas recubiertas de nitrato de amonio, por ejemplo, comprimidos y/o gránulos, que tienen macro y/o micronutrientes en el recubrimiento.

Antecedentes de la invención

La invención se refiere a un método para proporcionar un recubrimiento inorgánico para partículas a base de nitrato de amonio, en particular a partículas a base de nitrato de amonio para su uso como fertilizante. Dicho recubrimiento inorgánico es adecuado para proporcionar macronutrientes, micronutrientes o una combinación de los mismos a un fertilizante particulado.

Las plantas pueden obtener macronutrientes, micronutrientes o cualquier combinación de los mismos, entre otros, mediante la aplicación de fertilizantes particulados. Los macronutrientes se dividen normalmente en nutrientes primarios (nitrógeno, fósforo, azufre y potasio) y nutrientes secundarios (calcio, magnesio y azufre). Los micronutrientes (también denominados elementos traza) incluyen boro, cloro, cobre, hierro, manganeso, molibdeno y zinc.

Como primer objetivo, la invención se dirige a la obtención de un recubrimiento inorgánico, adecuado para proporcionar micronutrientes a un fertilizante particulado.

Como segundo objetivo, la invención se dirige a la obtención de un recubrimiento inorgánico, adecuado para proporcionar macronutrientes, micronutrientes o cualquier combinación de los mismos a un fertilizante particulado.

En la actualidad, existen diferentes posibilidades para proporcionar fertilizantes particulados con macronutrientes, micronutrientes o una combinación de los mismos.

Una primera posibilidad es añadir macronutrientes, micronutrientes o una combinación de los mismos al fertilizante durante el proceso de fabricación de las partículas del fertilizante, por ejemplo, antes de que se formen dichas partículas. El inconveniente de esta posibilidad es que algunas reacciones entre los componentes de los macro o micronutrientes añadidos y los ácidos u otros materiales presentes pueden hacer inutilizables algunos de los macro o micronutrientes. Cuando, por ejemplo, el óxido de zinc (ZnO) entra en contacto con ácido fosfórico (H_3PO_4), se forma $Zn_3(PO_4)_2$ insoluble, inutilizando así a los macro o micronutrientes.

Una segunda posibilidad es recubrir los macro o micronutrientes de las partículas del fertilizante usando una solución no acuosa de los macro o micronutrientes, por ejemplo, una solución de base oleaginosas a la cual se añade óxido de magnesio (MgO_2), óxido de zinc (ZnO), óxido de boro (B_2O_3), otro componente alcalino mineral o cualquier otra combinación de los mismos. Sin embargo, la adición de aceite al fertilizante particulado da como resultado la dilución del fertilizante. Las partículas del fertilizante adicionalmente se vuelven pegajosas y tienen una fluidez reducida. Además, al usar un aceite en el recubrimiento, la cantidad de carbono aumenta, aumentando en consecuencia la sensibilidad del fertilizante particulado a la explosión.

Una tercera posibilidad es mezclar físicamente las partículas del fertilizante con partículas específicas de macro o micronutrientes. En dicho caso, se obtiene una mezcla a menudo con partículas de diferente tamaño, dando como resultado la segregación de las partículas. Al esparcir un granjero dicha mezcla en el campo, la distribución de los nutrientes añadidos resulta irregular.

Una cuarta posibilidad es formar una solución acuosa de los macro o micronutrientes y pulverizarla sobre las partículas de fertilizante. Al aplicar dicha solución acuosa sobre partículas higroscópicas tales como partículas de nitrato de amonio (AN), estas partículas absorberán el agua de la solución acuosa, dando como resultado que las partículas del fertilizante de fluidez libre se hinchen, se degraden o, en el peor de los casos, se conviertan en un lodo húmedo.

65

Técnica anterior

El documento US 3.419.379 A (Goodale et al., 1968) desvela un recubrimiento resistente al agua para gránulos de nitrato de amonio (NH_4NO_3) en que los gránulos primero se recubrieron con desecantes como ácido superfosfórico (H_3PO_4), ácido sulfúrico anhídrido (SO_3) u óleum (HNO_3). Los gránulos húmedos se pusieron después en contacto con materiales alcalinos tales como NH_3 (gas), MgO o CaO , en una relación equimolar o estequiométrica. El producto de reacción del ácido con el material alcalino produjo un recubrimiento alrededor de los gránulos evitando así su apelmazamiento y retardando su disolución en contacto con el suelo húmedo. Puesto que se usa una relación equimolar, los materiales básicos se hacen reaccionar con el ácido fuerte para producir una capa de sal sellante que consiste en, por ejemplo, sulfato de calcio, fosfato de calcio, sulfato de magnesio, etc. Ninguno de los recubrimientos divulgados comprende micronutrientes. El uso de dichos desecantes en una planta comercial es engorroso, no se han usado comercialmente y se indica específicamente que ni los componentes ácidos ni los básicos pueden reaccionar con las partículas de nitrato de amonio. Ninguno de los recubrimientos divulgados comprende micronutrientes.

El documento WO 93/10062 A1 (Paszner Laszlo, 1993) desvela un método para recubrir materiales particulados. El material particulado se trata con una solución de fosfato líquida tal como polifosfato de amonio y se mezcla posteriormente con un gran exceso de compuestos minerales como mezcla de magnesita-dolomita, creando de esta manera un material particulado humectado con un recubrimiento MOP.

El documento WO 2014/033160 A2 (Yara Int., 2014) desvela un método para la pasivación de gránulos a base de urea haciendo reaccionar los gránulos con un ácido creando una capa de sales dobles de urea y posteriormente recubriendo la capa con una base sólida en forma de polvo, pasivando de esta manera los gránulos de urea permitiendo la formación de combinaciones por ejemplo con nitrato de amonio.

El documento FR 2 686 861 A (Thüring, 1993) describe un proceso de recubrimiento que sustituye al recubrimiento tradicional mediante el sellado de los fertilizantes particulados con una cápsula sólida. Les proporciona a los fertilizantes una mejor protección y a diferencia de un recubrimiento tradicional, evita con mayor eficacia su apelmazamiento. El procedimiento de recubrimiento se lleva a cabo pulverizando a los fertilizantes particulados con un primer reactivo en forma de un componente alcalino mineral, tal como óxido de magnesio, de calcio o de bario, seguido de una solución acuosa de un segundo reactivo, tal como ácido fosfórico, sulfúrico, nítrico o cítrico que reacciona con el primer reactivo para formar una cápsula sólida de una sal metálica. El componente alcalino mineral se usa en una cantidad estequiométrica de 2 a 3 veces. De acuerdo con este documento de patente, debe evitarse el contacto entre el ácido acuoso y el gránulo a fin de evitar que el ácido forme una suspensión con el gránulo.

El documento JP 2002-316888 A (Sumitomo Chemical CO Ltd.) desvela un método y producto similares en el que el producto granular primero se recubre con un polvo mineral, tal como caolín, talco, tierra de diatomeas, arcilla activada, arena de silicio, bentonita, zeolita y arcilla atapulguita y posteriormente, con un líquido que se elige de ácido fosfórico, ácido sulfúrico y ácido nítrico.

El documento WO 99/15480 A1 (Norsk Hydro, 1997), se desvela un método para recubrir fertilizantes particulados, en el que el método comprende las etapas de aplicar una solución acuosa de un componente ácido mineral, tal como ácido fosfórico, ácido sulfúrico, ácido nítrico, etc. y una base mineral tal como óxido de magnesio, óxido de calcio, óxido de bario, dolomita o una mezcla de dos o más sobre el fertilizante particulado a fin de reducir la formación de polvo y el apelmazamiento durante el manejo y el almacenamiento. Este tratamiento combinado se realiza solo una vez para formar una coraza que contiene nutrientes de una sal metálica o una mezcla de sales metálicas en el fertilizante particulado. La relación en peso entre el componente ácido mineral y la base mineral que se aplica sobre los fertilizantes particulados está entre 1,0 y 1,5. A la coraza puede añadirse pigmentos de color y micronutrientes. Aunque se reivindica en el documento WO 99/15480 que este método es aplicable a fertilizantes a base de nitrato de amonio, tales como NPK, NK, AN, CAN o urea, surgirán dificultades al aplicar este método en fertilizantes de nitrato de amonio, tales como AN y CN, puesto que, como primera etapa de este método, se añade agua (como una solución acuosa de un componente ácido mineral) a las partículas, dando como resultado que el nitrato de amonio higroscópico absorba esa agua de la solución acuosa degradando así las partículas y, en el peor de los casos, formándose lodo. Nótese que en el documento WO 99/15480, solo se dieron ejemplos basados en un NPK 17-17-17.

Sin embargo, ninguno de los métodos anteriores da resultados satisfactorios. Por lo tanto, existe una necesidad de proporcionar un método mejorado para incorporar macro o micronutrientes o una combinación de los mismos, en un fertilizante particulado a base de nitrato de amonio, resolviendo los problemas anteriormente mencionados.

Descripción detallada de la invención

Los inventores se han dado cuenta ahora de que puede obtenerse un recubrimiento inorgánico para partículas a base de nitrato de amonio, que se basa, por un lado, en el uso de ácidos concentrados que aún contienen algo de agua, en particular menos del 50 % en peso de agua y, por otra parte, en el uso de cantidades no estequiométricas de los componentes alcalinos y ácidos, en el que la cantidad del componente alcalino excede la cantidad del

componente ácido.

De acuerdo con un primer aspecto de la invención, se desvela un método para proporcionar un recubrimiento inorgánico a partículas a base de nitrato de amonio, comprendiendo el método las etapas de:

- 5 a) aplicar un componente ácido mineral líquido concentrado con un contenido de agua menor del 50 % en peso a las partículas, para al menos solubilizar el nitrato de amonio en una superficie externa de las partículas de manera que se obtenga una capa de captación de partículas acidificada; y
- 10 b) aplicar un componente alcalino mineral sólido en forma de polvo a las partículas de la etapa a) para reaccionar con la capa de captación de las partículas para recubrir la superficie de la partícula acidificada;

en el que la relación estequiométrica entre el componente alcalino mineral sólido en forma de polvo y el componente ácido mineral concentrado es mayor o igual a 5:1.

- 15 En el contexto de la invención, la relación estequiométrica se define como la relación de una cantidad de un primer compuesto (ácido) que reacciona completamente con otra cantidad de un segundo compuesto (base). La relación estequiométrica es igual a la relación molar cuando un mol de un primer compuesto reacciona con un mol de un segundo compuesto. La relación estequiométrica es igual al doble de la relación molar cuando dos moles de un primer compuesto (ácido) reaccionan con un mol de un segundo compuesto (base), en particular un ácido y una
- 20 base para formar una sal.

Sin desear quedar ligado a teoría alguna, los inventores creen que mediante el método según la invención, la etapa de aplicar a las partículas el componente ácido mineral líquido concentrado con un contenido de agua inferior al 50 % en peso solubiliza parcialmente la capa externa de las partículas a base de nitrato de amonio sin disolverlas y

25 produciendo un lodo, generando así una capa de captación, o capa "activa", mientras que, mediante la etapa posterior de aplicación a las partículas de un componente alcalino mineral sólido en polvo, las partículas del alcalino mineral sólido en polvo reaccionan con la capa de captación y se "pegan" a la superficie de las partículas a base de nitrato de amonio con la sal que se forma entre el ácido en la capa de captación y el componente alcalino mineral. Debido a que solo reacciona la superficie de las partículas del componente alcalino mineral sólido en polvo, incluso

30 con partículas muy pequeñas, la reacción nunca es estequiométrica y la cantidad de componente alcalino mineral sobre el componente ácido es excesiva.

De acuerdo con la invención, la relación estequiométrica entre el componente alcalino mineral sólido en polvo y el componente ácido mineral concentrado utilizado en la capa de captación es mayor o igual a 5:1, preferentemente mayor de 10:1, aún más preferentemente mayor de 15:1.

35

En el contexto de esta solicitud, un componente ácido mineral líquido concentrado es un ácido no orgánico, orgánico o cualquier mezcla de los mismos. Los ácidos sulfúrico, nítrico, clorhídrico y fosfórico probablemente son los ácidos minerales concentrados más importantes disponibles en el mercado, aunque ciertamente no son los únicos ácidos

40 minerales concentrados en el contexto de esta solicitud. Una mezcla puede contener cualquier combinación de ácidos minerales concentrados con la condición de que la mezcla tenga un contenido de agua menor del 50 % en peso (basado en el peso total de la mezcla).

En el contexto de esta solicitud, "concentrado" significa tener un contenido de agua menor del 50 % en peso, ya sea en condiciones normales de presión y temperatura (STP) (por ejemplo en una botella o tambor) o en cualquier otra combinación de presión y temperatura. Los ácidos minerales concentrados pueden tener un contenido de agua menor en condiciones que se alejan de las STP, especialmente a temperaturas más altas o a menor presión. En la

45 Tabla 1 se muestran algunos ejemplos de ácidos minerales disponibles en el mercado con diferentes concentraciones.

50

Tabla 1: Algunos ácidos minerales concentrados y su pureza

Nombre	Fórmula	Concentraciones de mercado (% en peso)
Ácido bórico	H ₃ BO ₃	20 %
Ácido clorhídrico	HCl	32 %, 36 %
Ácido bromhídrico	HBr	48 %
Ácido fluorhídrico	HF	50 %, 60 %, 70 %
Ácido perclórico	HClO ₄	60 %, 70 %
Ácido nítrico	HNO ₃	60 %
Ácido fosfórico	H ₃ PO ₄	85 % (61,6 % P ₂ O ₅) 75 % (54 % P ₂ O ₅) 62 % (45 % P ₂ O ₅)

Ácido sulfúrico	H ₂ SO ₄	96 %
-----------------	--------------------------------	------

La cantidad de agua (o falta relativa de esta) resultó ser fundamental para la invención. Demasiada agua (más del 50 % en peso en el ácido) produjo partículas demasiado lodosas y no se pudo formar una capa de captación eficaz.

5 De acuerdo con una realización de la invención, el componente ácido mineral líquido concentrado se seleccionó del grupo de ácido sulfúrico (H₂SO₄), ácido fosfórico (H₃PO₄), ácido nítrico (HNO₃), ácido fluorhídrico (HF), ácido bórico (H₃BO₃) y mezclas de los mismos.

10 De acuerdo con una realización favorable de la invención, el componente ácido mineral líquido concentrado se selecciona del grupo de ácido sulfúrico (H₂SO₄), ácido fosfórico (H₃PO₄), ácido nítrico (HNO₃) y mezclas de los mismos.

15 En el contexto de esta solicitud, un componente ácido mineral líquido concentrado también puede ser una mezcla de uno cualquiera de los ácidos anteriormente mencionados, siempre y cuando el contenido de agua de la mezcla sea menor del 50 % en peso. De esta forma, por ejemplo, el ácido bórico podría mezclarse, por ejemplo, con ácido sulfúrico, y podría introducirse boro en las partículas a base de nitrato de amonio, lo cual es especialmente útil cuando estas partículas se usan en aplicaciones de fertilizante, ya que el boro es un micronutriente.

20 Una ventaja particular de este método es que las partículas a base de nitrato de amonio para las aplicaciones de fertilizante se proporcionan con nutrientes y/o micronutrientes bien dispersados usando estas partículas como soporte. Además, las partículas resultantes a base de nitrato de amonio del fertilizante tratadas con el método de acuerdo con la invención, como se describe anteriormente, tienen mayor resistencia al termociclado, menos hinchazón y menor apelmazamiento.

25 El contenido de agua del componente ácido mineral concentrado es importante puesto que demasiada agua convierte a las partículas a base de nitrato de amonio en lodo o en una masa pegajosa. Se determinó que la cantidad de agua debe ser, como máximo, el 50 % en peso. En la mayoría de los componentes ácidos minerales concentrados que están disponibles en el mercado, dicho contenido de agua es menor (véase la Tabla 1 anterior). Es importante que, a diferencia del documento WO 99/15480, no se usa una solución acuosa del componente ácido mineral concentrado, sino que el componente ácido mineral concentrado en sí. De acuerdo con una realización, el contenido de agua del componente ácido mineral concentrado es menor del 40 % en peso, preferentemente menor del 30 % en peso, más preferentemente menor del 20 % en peso y lo más preferentemente menor del 10 % en peso.

35 De acuerdo con una realización de la invención, el componente alcalino mineral sólido se selecciona del grupo de óxido de magnesio (MgO), óxido de zinc (ZnO), óxido de bario (BaO), óxido de calcio (CaO), hidróxido de calcio (Ca(OH)₂), caliza, magnesita (MgCO₃), calcita, dolomita (CaMg(CO₃)₂), creta, soda cáustica y cualquier mezcla de los mismos. La creta es una roca sedimentaria blanda, blanca y porosa, una forma de caliza compuesta de calcita mineral que corresponde a carbonato de calcio (CaCO₃).

40 De acuerdo con una realización de la invención, cuando las partículas a base de nitrato de amonio se usan como fertilizante, el componente mineral sólido en polvo se selecciona de los óxidos, hidróxidos o carbonatos de nutrientes o micronutrientes secundarios, o una combinación de los mismos. Algunos ejemplos son óxido de zinc (ZnO), óxido de magnesio (MgO), óxido de cobre (CuO), carbonato de cobre (CuCO₃), óxido de manganeso(II) (MnO), dióxido de manganeso (MnO₂), óxido de bario (BaO), óxido de calcio (CaO) o colemanita (CaB₃O₄(OH)₃.H₂O).

45 De acuerdo con una realización de la invención, la base mineral sólida en polvo se selecciona preferentemente de los óxidos, hidróxidos o carbonatos de micronutrientes, cuyos micronutrientes incluyen al menos boro, cloro, cobre, hierro, manganeso, molibdeno y zinc.

50 De acuerdo con una realización de la invención, tanto la base mineral sólida en polvo como el componente ácido mineral concentrado para los micronutrientes se seleccionan preferentemente de los óxidos, hidróxidos o carbonatos de micronutrientes, cuyos micronutrientes incluyen al menos boro, cloro, cobre, hierro, manganeso, molibdeno y zinc.

55 El tamaño de partícula promedio preferido del componente alcalino mineral sólido en polvo es menor del 100 µm, preferentemente entre 1 y 30 µm.

60 De acuerdo con una realización, se usa del 1 al 6 % en peso de componente alcalino mineral sólido en polvo y del 0,1 al 5 % en peso de componente ácido mineral concentrado, basado en el peso de las partículas a base de nitrato de amonio, con la condición de que la relación estequiométrica del componente alcalino mineral sólido en polvo sea mayor o igual a 5:1.

De acuerdo con una realización de la invención, se usa del 2,5 al 4 % en peso de componente alcalino mineral sólido en forma de polvo y del 0,5 al 2 % en peso de componente ácido mineral concentrado, basado en el peso de

las partículas a base de nitrato de amonio, con la condición de que la relación estequiométrica entre el componente alcalino mineral sólido en polvo y el componente ácido mineral concentrado sea mayor o igual a 5:1.

5 De acuerdo con una realización de la invención, el componente ácido mineral concentrado se aplica a las partículas a base de nitrato de amonio rociando dicho componente sobre las partículas a base de nitrato de amonio.

10 De acuerdo con una realización de la invención, el método se lleva a cabo en un dispositivo adecuado para recubrir partículas, ejecutando de forma secuencial la etapa a) seguida de la etapa b), o de forma secuencial ejecutar la etapa b) seguida de la etapa a), o ejecutando de forma simultánea las etapas a) y b). De acuerdo con la tercera opción, los componentes ácido mineral y alcalino mineral sólido en polvo se pueden añadir de forma simultánea a las partículas a base de nitrato de amonio, pero una opción más preferida es añadir el componente ácido mineral concentrado a las partículas (etapa a) y después el exceso de componente alcalino mineral sólido en forma de polvo (etapa b) para formar la capa de captación.

15 La aplicación del componente ácido mineral concentrado y el exceso de componente base mineral sólido en polvo se puede llevar a cabo en cualquier dispositivo, adecuado para recubrir partículas a base de nitrato de amonio, como un tambor o similares.

20 De acuerdo con una realización de la invención, se proporciona una etapa adicional c) a continuación de la combinación de las etapas a) y b), en la que se añade una cantidad adicional de componente ácido mineral concentrado con un contenido de agua menor del 50 % a las partículas a base de nitrato de amonio. Esta etapa puede servir, entre otras cosas, para unir las partículas del componente alcalino mineral sólido en polvo después de que se han adherido a las partículas a base de nitrato de amonio. De acuerdo con una realización, se usa del 0,1 al 5 % en peso de componente ácido mineral concentrado, basado en el peso de las partículas a base de nitrato de amonio. Preferentemente, la relación estequiométrica entre el componente alcalino mineral sólido en polvo y la cantidad total de componente ácido mineral concentrado añadido (etapa a más etapa c) es mayor o igual a 5:1.

30 En el método de acuerdo con la invención, en la industria de los fertilizantes normalmente se utilizan técnicas convencionales, como un tambor de recubrimiento, una mezcladora rotatoria o un depósito para llevar a cabo las etapas a), b) y c). También se puede utilizar la sección giratoria de un camión de cemento para llevar a cabo el método según la invención. Este camión de cemento se usa como una unidad mezcladora móvil.

35 El proceso de producción puede realizarse como un proceso en lotes y como un proceso continuo. En un proceso en lotes, los diferentes componentes normalmente se añaden uno a uno, en la siguiente secuencia:

- Partículas a base de nitrato de amonio particulado
- Componente ácido mineral concentrado
- Exceso de componente alcalino mineral sólido en polvo
- De ser necesario, post-acidificación con componente ácido mineral concentrado.

40 En la Figura 1 se señala un ajuste común para la incorporación de las etapas del proceso en una planta de granulación. Las estrellas en la figura representan puntos típicos de entrada donde se introduce el tratamiento de acuerdo con la invención en el proceso de granulación, en particular después del circuito de granulación.

- 45
- 1 = entre filtración y tratamiento (sección de enfriamiento + sección de recubrimiento)
 - 2 = como una etapa entre dos etapas de enfriamiento
 - 3 = entre la etapa de enfriamiento y la etapa de recubrimiento
 - 4 = una vez que el producto se termina (normalmente un tratamiento posterior en el mercado para personalizar el producto).
- 50

En la Figura 2 se ilustra un ejemplo más detallado de un punto de entrada 1. En este ejemplo, el tratamiento de acuerdo con la invención se sitúa entre la filtración y el tratamiento de un producto del tamaño adecuado.

55 Esto representa la ventaja de que el producto se pueda desempolvar con la ayuda del aire usado en el enfriador. El polvo, si lo hay, se puede recuperar, por ejemplo, en ciclones, y reciclar en el tratamiento o en cualquier otro lugar en el proceso. Además, la reacción entre el ácido y el polvo a menudo genera agua como subproducto de la reacción. Esta agua se puede secar parcial o totalmente en el enfriador. La eliminación del agua es relativamente fácil de llevar a cabo puesto que se forma en la superficie de las partículas. En el tratamiento de acuerdo con la invención, normalmente llevado a cabo en un tambor rotatorio, la forma de aplicar el polvo y el ácido se optimiza para que el tratamiento rinda al máximo y se reduzca la necesidad de un paso de desempolvamiento por separado, que corresponde a una opción que se describe en el presente documento.

60 De acuerdo con una realización de la invención, las partículas a base de nitrato de amonio se tratan previamente, secándolas o precalentándolas. Preferentemente, las partículas a base de nitrato de amonio deben contener una cantidad muy baja de agua o, al menos, una cantidad menor del 2, 1,5, 1, 0,9, 0,8, 0,7, 0,6, 0,5, 0,4, 0,3, 0,2, 0,1 % en peso con respecto al peso de la partícula a base de nitrato de amonio.

65

De acuerdo con un segundo aspecto de la invención, se obtiene un recubrimiento inorgánico para partículas a base de nitrato de amonio, producido por un método, que comprende las etapas de:

- 5 a) aplicar a las partículas un componente ácido mineral líquido concentrado con un contenido de agua menor del 50 % en peso a fin de al menos solubilizar el nitrato de amonio en una superficie externa de las partículas, obteniéndose una capa de captación de partícula acidificada; y
- 10 b) aplicar a las partículas de la etapa a) un componente alcalino mineral sólido en polvo a fin de provocar una reacción con la capa de captación de las partículas para recubrir la superficie de la partícula acidificada; donde la relación estequiométrica entre el componente alcalino mineral sólido en polvo y el componente ácido mineral concentrado es mayor o igual a 5:1.

De forma más general, se obtiene un recubrimiento inorgánico para partículas a base de nitrato de amonio, que comprende al producto de reacción de un componente ácido mineral líquido concentrado con un contenido de agua menor del 50 %, un componente alcalino mineral sólido en polvo y nitrato de amonio, donde la relación estequiométrica entre el componente alcalino mineral sólido en polvo y el componente ácido mineral concentrado es mayor o igual a 5:1 a fin de alcanzar dicho recubrimiento.

De acuerdo con un tercer aspecto de la invención, se obtiene un fertilizante a base de nitrato de amonio particulado, que comprende partículas a base de nitrato de amonio, en el que estas partículas comprenden un recubrimiento inorgánico producido por un método, que comprende las etapas de:

- 25 a) aplicar a las partículas un componente ácido mineral líquido concentrado con un contenido de agua menor del 50 % en peso a fin de al menos solubilizar el nitrato de amonio en una superficie externa de las partículas, de tal manera que se obtiene una capa de captación de partícula acidificada; y
- 30 b) aplicar a las partículas de la etapa a) un componente alcalino mineral sólido en polvo para reaccionar con la capa de captación de las partículas para recubrir la superficie de la partícula acidificada; en la que la relación estequiométrica entre el componente alcalino mineral sólido en polvo y el componente ácido mineral concentrado es mayor o igual a 5:1.

De forma más general, se obtiene un fertilizante a base de nitrato de amonio particulado, que comprende partículas a base de nitrato de amonio, en el que estas partículas comprenden un recubrimiento inorgánico que comprende el producto de reacción de un componente ácido mineral líquido concentrado con un contenido de agua menor del 50 %, un componente alcalino mineral sólido en polvo y nitrato de amonio, donde la relación estequiométrica entre el componente alcalino mineral sólido en polvo y el componente ácido mineral concentrado es mayor o igual a 5:1 a fin de alcanzar dicho recubrimiento.

En el contexto de esta solicitud, con fertilizante a base de nitrato de amonio se entiende un fertilizante que comprende al menos nitrato de amonio, en particular un fertilizante CAN. Para fines de esta invención, un fertilizante a base de nitrato de amonio se define como una composición fertilizante que comprende al menos el 50 % en peso de nitrato de amonio, preferentemente al menos 60 % en peso, de mayor preferencia al menos 70 % en peso, de mayor preferencia aun al menos 80 % en peso y de mayor preferencia a un 90 % en peso, en relación con el peso total de la composición fertilizante. Una fórmula típica de fertilizante es el llamado nitrato de amonio de calcio (CAN), es decir, una mezcla de nitrato de amonio con un relleno carbonáceo (caliza, dolomita) y con un contenido máximo de nitrato de amonio (AN) de 80 % en peso. Dicho fertilizante CAN tiene además la ventaja de estar bien equilibrado en cuanto al pH de la tierra, evitando así la acidificación natural producto de la conversión de nitrógeno de amonio en nitrógeno de nitrato para ser asimilado por las plantas. Existen muchos otros fertilizantes a base de nitrato de amonio, no únicamente fertilizantes con nitrógeno (N) solo (con diferentes grados de dilución de N mediante un relleno o con nutrientes secundarios, como el azufre), sino también NPK (indistintamente, NPK, NP, NK) y especialmente fertilizantes con N-NPK elevado. Por lo tanto, de acuerdo con una realización de la invención, el fertilizante a base de nitrato de amonio particulado se selecciona del grupo de fertilizante de nitrato de amonio, fertilizante de nitrato de amonio de calcio, fertilizante NPK (indistintamente NPK, NP, NK) y fertilizante con N-NPK elevado.

De acuerdo con un cuarto aspecto de la invención, se desvela el uso del recubrimiento inorgánico de acuerdo con la invención para la incorporación a un fertilizante a base de nitrato de amonio particulado de macronutrientes y micronutrientes, o una combinación de ellos, donde el componente ácido mineral concentrado líquido y el componente alcalino mineral sólido en polvo son la fuente de los macronutrientes y micronutrientes. De preferencia, el componente alcalino mineral sólido en polvo se selecciona entre los óxidos, hidróxidos o carbonatos de nutrientes, o micronutrientes secundarios, o una combinación de ellos. Preferentemente, el componente ácido mineral concentrado líquido es un ácido que contiene un macronutriente, ya sea por su constitución (ácido nítrico que deriva nitrógeno, ácido fosfórico que deriva fósforo o ácido sulfúrico que deriva azufre), o por el hecho de que el ácido se usa como un solvente para otros componentes (como ácido bórico, que deriva boro, o componentes disueltos o dispersos, preferentemente añadidos como sulfatos o nitratos, como sulfato de zinc, nitrato de cobre, sulfato de hierro, nitrato de hierro, etc.).

65 Sorprendentemente, también se descubrió que el recubrimiento mejoró la resistencia al termociclado de un fertilizante a base de nitrato de amonio, redujo la hinchazón de un fertilizante a base de nitrato de amonio y redujo el

apelmazamiento de un fertilizante a base de nitrato de amonio, incluso después de la absorber la humedad.

Ejemplos

5 Ejemplo 1

En la tabla 2 a continuación, se muestra una serie de combinaciones posibles de componentes ácidos minerales y componentes alcalinos minerales sólidos en polvo, donde estos componentes corresponden a una fuente posible para cualquiera de los macro y micronutrientes.

10

Tabla 2: Combinaciones de componentes ácidos minerales y componentes alcalinos minerales sólidos en polvo

Componente ácido mineral	Concentración típica de H ₂ O (% en peso)	Componente alcalino mineral en polvo	Macronutriente primario	Macronutriente secundario	Micronutriente
Ácido sulfúrico	<5	Óxido de magnesio	-	S, Mg	-
Ácido fosfórico	20-25	Óxido de magnesio	P	Mg	-
Ácido sulfúrico	< 5	Óxido de zinc	-	S	Zn
Ácido sulfúrico	< 5	Óxido de zinc y óxido de magnesio		Mg	Zn
Ácido sulfúrico	< 5	Dolomita	-	S, Ca, Mg	-
Ácido sulfúrico / ácido bórico	50	Óxido de zinc		S	B, Zn
Ácido nítrico	< 45	Óxido de magnesio	N	Mg	

Ejemplo 2

15

Un fertilizante particulado de nitrato de amonio (Yara, Sluiskil) se trató primero con ácido sulfúrico concentrado (96 % de pureza) (Merck) y, posteriormente se trató con MgO en polvo.

20

En teoría, si se hubieran usado cantidades equimolares (o estequiométricas), se tendría que administrar una dosis de 0,41 g de MgO por cada gramo de ácido sulfúrico añadido (que conlleva a una relación de peso alcalino/ácido de 0,4). En el experimento, se añadió 0,2 % en peso de ácido sulfúrico (basado en la masa total del fertilizante), seguido por 6 % en peso de MgO, sumando un índice estequiométrico de 74 (relación de peso de 30). Después de la mezcla, las cantidades reales se determinaron en 0,2 % en peso de ácido sulfúrico y 2,95 % en peso de MgO, lo que conlleva a una relación estequiométrica de 36 (relación de peso de 15). El resto de MgO no se "adhirió" a las partículas a base de nitrato de amonio.

25

En una etapa adicional, se administró a las partículas a base de nitrato de amonio de la etapa anterior una dosis de 0,8 % en peso de ácido sulfúrico, de manera que la dosis total de ácido sulfúrico fue de 1 % en peso, sumándose a un índice estequiométrico de 15 (relación de peso de 6). Después de la mezcla, las cantidades reales se determinaron en 0,67 % en peso de ácido sulfúrico y 2,95 % en peso de MgO, lo que conlleva a una relación estequiométrica de 11 (relación de peso de 4). Esto permite concluir que no se podría unir más MgO a las partículas a base de nitrato de amonio usando el siguiente paso, sino que, posteriormente, se adhirió el MgO y se produjo un recubrimiento más estable.

30

Ejemplo 3: Hinchazón y tendencia al apelmazamiento

35

La hinchazón se determinó usando pruebas europeas convencionales, donde la expansión de volumen del fertilizante, expresada en %, se calcula después de ingresar la muestra de fertilizante en 5 ciclos térmicos entre 25 y 50 °C.

40

La tendencia al apelmazamiento se determinó usando la prueba convencional propia, donde se ingresó una muestra de producto con presión determinada durante un tiempo determinado. Como consecuencia, se formó una torta y la presión requerida para descomponer esta torta de gránulos es un indicio de la tendencia al apelmazamiento. Se expresa en Newton; cuanto menor, mejor, y debe entenderse como:

45

- Por debajo de 735 N = buena calidad a muy buena calidad
- Entre 735 N y 1.470 N = el producto tiene algo de tendencia al apelmazamiento
- Por encima de 1.470 N = el producto se apelmaza

50

Los gránulos de CAN (Yara, Sluiskil) se pulverizaron con un 1 % en peso de ácido sulfúrico concentrado (pureza del 96 % en peso) en una mezcladora de concreto y no se añadió MgO en polvo. El método de acuerdo con la invención comprendió las siguientes etapas:

- 1) primero, se añadió una primera cantidad (0,2 % en peso) de ácido sulfúrico concentrado para activar la superficie del gránulo y/o mejorar la adherencia del polvo;

2) luego, se añadió MgO en polvo;

3) finalmente se añadió una segunda cantidad (0,8 % en peso de ácido sulfúrico) de ácido sulfúrico, a fin de fortalecer la capa que se forma en la superficie, para cementarla de alguna manera, y también para hacer reaccionar al MgO.

5 Los resultados se muestran en las Figuras 3 y 4. Los resultados se comparan con nitrato de amonio y calcio no estabilizado (sin tratar) y un grado comercial, estabilizado con sulfato de aluminio y recubierto con un aceite de amina. Como se puede apreciar en la Figura 1, el CAN, recubierto con el recubrimiento de acuerdo con la invención es altamente resistente a la hinchazón y tiene una baja tendencia al apelmazamiento, incluso después de
10 absorberse la humedad.

REIVINDICACIONES

1. Método para proporcionar un recubrimiento inorgánico para partículas a base de nitrato de amonio, comprendiendo el método las etapas de:

- 5 a) aplicar un componente ácido mineral líquido concentrado con un contenido de agua menor del 50 % en peso a las partículas a fin de al menos solubilizar el nitrato de amonio en una superficie externa de las partículas, de manera que se obtenga una capa de captación de partícula acidificada; y
- 10 b) aplicar un componente alcalino mineral sólido en polvo a las partículas de la etapa a) a fin de reaccionar con la capa de captación de las partículas para recubrir la superficie de la partícula acidificada;

CARACTERIZADO POR QUE la relación estequiométrica entre el componente alcalino mineral sólido en polvo y el componente ácido mineral concentrado es mayor o igual a 5:1.

15 2. El método de acuerdo con la reivindicación 1, **CARACTERIZADO POR QUE** la relación estequiométrica entre el componente alcalino mineral sólido en polvo y el componente ácido mineral concentrado es mayor de 10:1, preferentemente mayor de 15:1, más preferentemente mayor de 20:1.

20 3. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **CARACTERIZADO POR QUE** el componente ácido mineral concentrado se selecciona del grupo de ácido sulfúrico (H₂SO₄), ácido fosfórico (H₃PO₄), ácido nítrico (HNO₃), ácido fluorhídrico (HF), ácido bórico (H₃BO₃) y mezclas de los mismos.

25 4. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **CARACTERIZADO POR QUE** el componente ácido mineral concentrado se selecciona del grupo de ácido sulfúrico (H₂SO₄), ácido fosfórico (H₃PO₄), ácido nítrico (HNO₃) y sus mezclas.

30 5. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **CARACTERIZADO POR QUE** el contenido de agua del componente ácido mineral concentrado es menor del 40 % en peso, preferentemente menor del 30 % en peso, más preferentemente menor del 20 % en peso y lo más preferentemente menor del 10 % en peso.

35 6. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **CARACTERIZADO POR QUE** el componente alcalino mineral sólido se selecciona del grupo formado por óxido de magnesio, óxido de zinc, óxido de bario, óxido de calcio, hidróxido de calcio, caliza, magnesita, calcita, dolomita, creta, soda cáustica y cualquier mezcla de los mismos.

7. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **CARACTERIZADO POR QUE** se utiliza del 1 al 6 % en peso de componente alcalino mineral sólido en polvo y del 0,1 al 5 % en peso de componente ácido mineral concentrado, basado en el peso de las partículas a base de nitrato de amonio.

40 8. El método de acuerdo con la reivindicación 7, **CARACTERIZADO POR QUE** se utiliza del 2,5 al 4 % en peso de componente alcalino mineral sólido en polvo y del 0,5 al 1 % en peso de componente ácido mineral concentrado, basado en el peso de las partículas a base de nitrato de amonio.

45 9. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **CARACTERIZADO POR QUE** el componente ácido mineral concentrado se aplica a las partículas a base de nitrato de amonio por pulverizado.

50 10. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **CARACTERIZADO POR QUE** el método se lleva a cabo en un dispositivo, adecuado para recubrir partículas, ejecutando de forma secuencial la etapa a) seguida de la etapa b), o ejecutando de forma secuencial la etapa b) seguida de la etapa a), o ejecutando las etapas a) y b) de forma simultánea.

55 11. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **CARACTERIZADO POR QUE** se proporciona una etapa c) adicional después de la combinación de las etapas a) y b), en donde se añade una cantidad adicional de componente ácido mineral concentrado con un contenido de agua menor del 50 % en peso a las partículas a base de nitrato de amonio.

12. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **CARACTERIZADO POR QUE** las partículas a base de nitrato de amonio se pre-tratan secándolas o precalentándolas.

60 13. Recubrimiento inorgánico para partículas a base de nitrato de amonio, que comprende el producto de reacción de un componente ácido mineral líquido concentrado con un contenido de agua menor del 50 % en peso, un componente alcalino mineral sólido en polvo y nitrato de amonio, **CARACTERIZADO POR QUE** la relación estequiométrica entre el componente alcalino mineral sólido en polvo y el componente ácido mineral concentrado es mayor o igual a 5:1 para llegar a dicho recubrimiento.

65

14. Recubrimiento inorgánico de acuerdo con la reivindicación 13, en donde el recubrimiento se proporciona por el método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12.
- 5 15. El recubrimiento inorgánico de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 13 a 14, en el que el recubrimiento se forma a partir de ácido sulfúrico y óxido de magnesio, ácido fosfórico y óxido de magnesio, ácido sulfúrico y óxido de zinc, ácido sulfúrico, óxido de zinc y óxido de magnesio, ácido sulfúrico y dolomita, ácido sulfúrico, ácido bórico y óxido de zinc, ácido nítrico y óxido de magnesio.
- 10 16. Fertilizante a base de nitrato de amonio particulado, que comprende partículas a base de nitrato de amonio que comprenden un recubrimiento inorgánico de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 13 a 15.
- 15 17. El fertilizante a base de nitrato de amonio particulado de acuerdo con la reivindicación 16, **CARACTERIZADO POR QUE** el fertilizante a base de nitrato de amonio particulado se selecciona del grupo formado por fertilizante de nitrato de amonio, fertilizante de nitrato de amonio de calcio, fertilizante NPK (indistintamente NPK, NP, NK) y fertilizante con N-NPK elevado.
- 20 18. Un fertilizante a base de nitrato de amonio particulado de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 16 o 17, **CARACTERIZADO POR QUE** comprende una capa de captación de partícula acidificada, formada a partir de un componente ácido mineral concentrado con un contenido de agua menor del 50 % en peso y un componente alcalino mineral sólido en polvo, en donde el componente ácido mineral concentrado o el componente base mineral sólido son la fuente de cualquiera de los micronutrientes boro, cloro, cobre, hierro, manganeso, molibdeno y zinc, y la relación estequiométrica entre el componente alcalino mineral sólido en polvo y el componente ácido mineral concentrado es mayor o igual a 5:1.
- 25 19. Uso del recubrimiento inorgánico de acuerdo con las reivindicaciones 13 a 15 sobre un fertilizante a base de nitrato de amonio particulado, para la incorporación de macronutrientes, micronutrientes, o una combinación de los mismos, en el que el componente ácido mineral concentrado líquido y el componente alcalino mineral sólido en polvo son la fuente de cualquiera de los macronutrientes y los micronutrientes.
- 30 20. El uso del recubrimiento inorgánico de acuerdo con la reivindicación 19, en el que el componente alcalino mineral sólido en polvo se selecciona de los óxidos, hidróxidos o carbonatos de nutrientes, o micronutrientes secundarios, o una combinación de los mismos.
- 35 21. El uso del recubrimiento inorgánico de acuerdo con las reivindicaciones 13 a 15 sobre un fertilizante a base de nitrato de amonio particulado, para reducir la hinchazón de un fertilizante a base de nitrato de amonio.
22. El uso del recubrimiento inorgánico de acuerdo con las reivindicaciones 13 a 15 sobre un fertilizante a base de nitrato de amonio particulado, para reducir el apelmazamiento de un fertilizante a base de nitrato de amonio.

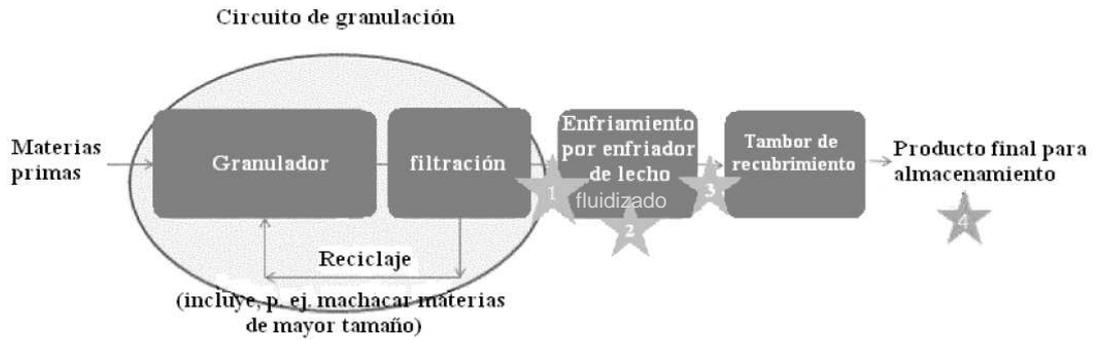


FIGURA 1

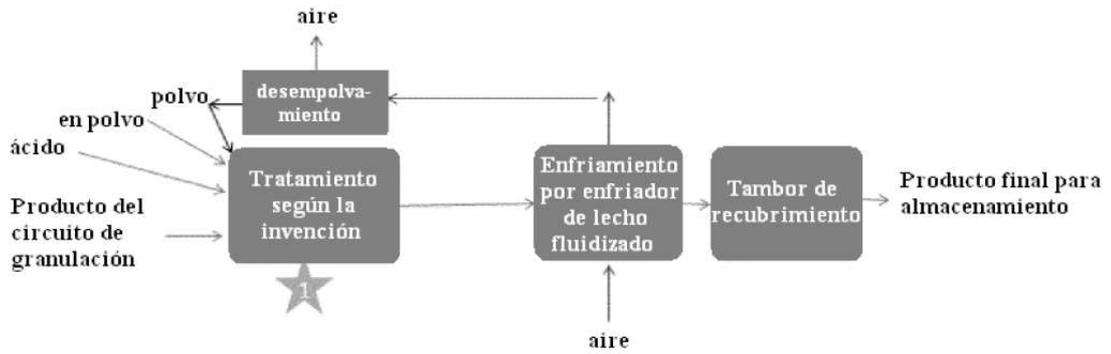


FIGURA 2

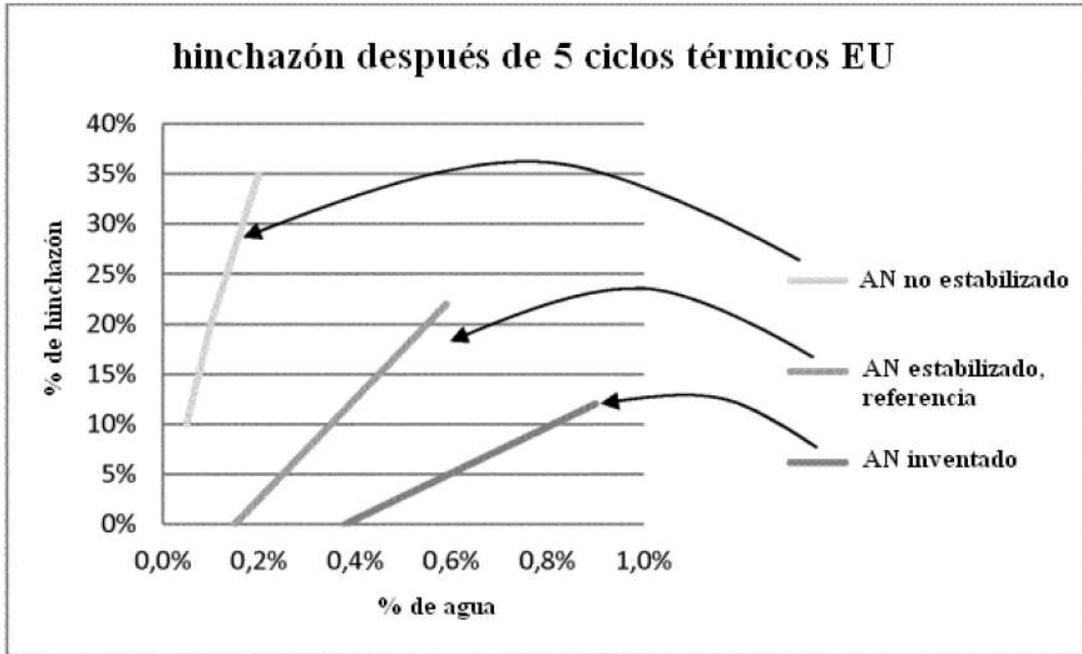


FIGURA 3

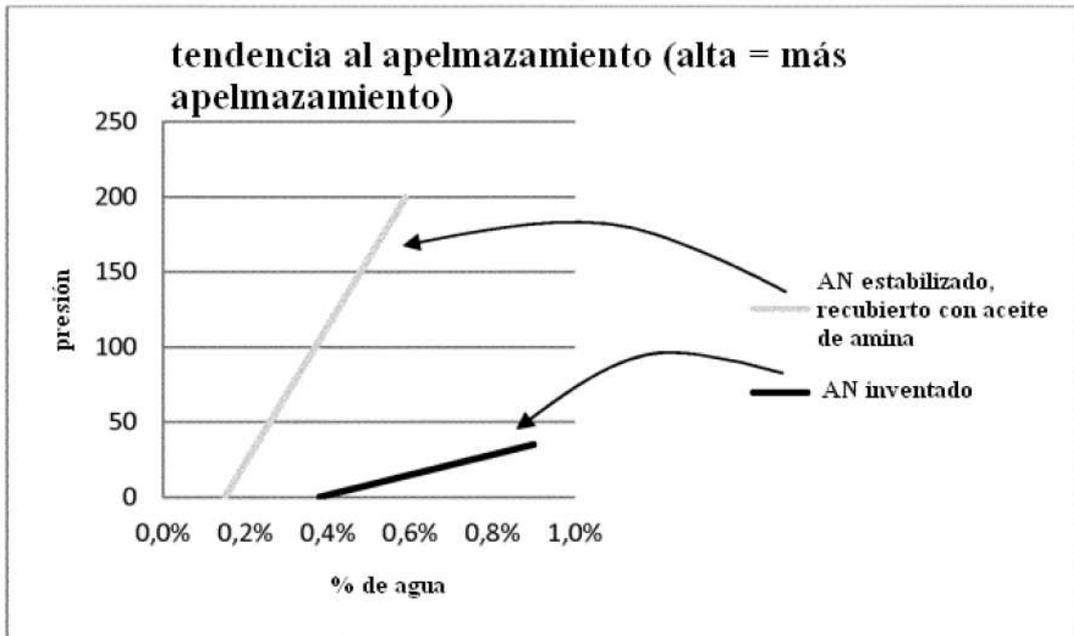


FIGURA 4