

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 674 718**

51 Int. Cl.:

C05C 1/02

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **24.02.2006 PCT/FI2006/000073**

87 Fecha y número de publicación internacional: **31.08.2006 WO06090007**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.02.2006 E 06708932 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.05.2018 EP 1851182**

54 Título: **Gránulo de nitrato de amonio y método para la preparación del mismo**

30 Prioridad:

25.02.2005 FI 20050224

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

03.07.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**LYLYKANGAS, MIKKO;
KIISKI, HARRI;
POUKARI, JUHANI y
MILBORNE, ROBERT, JOHN**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

Observaciones :

**Véase nota informativa (Remarks, Remarques
o Bemerkungen) en el folleto original publicado
por la Oficina Europea de Patentes**

ES 2 674 718 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

Gránulo de nitrato de amonio y método para la preparación del mismo

5 La presente invención se refiere a un gránulo de fertilizante que contiene nitrato de amonio, que comprende un núcleo que contiene nitrato de amonio, y una capa de recubrimiento que contiene sulfato de calcio. La invención también se refiere al método para producir un gránulo de fertilizante del dicho tipo en el que se proporciona un núcleo que contiene nitrato de amonio, seguido del recubrimiento del mismo con una capa de recubrimiento, y además, a un gránulo de fertilizante producido con dicho método.

10 Particularmente en Europa, el nitrato de amonio se usa comúnmente como la principal fuente de nitrógeno en los fertilizantes. El nitrato de amonio está disponible comercialmente en forma de perlas porosas o compactas, en forma de cristales o en gránulos granulados. Los fertilizantes de nitrato de amonio se aplican en los campos como tales, que contienen generalmente de 30 a 34,5 % en peso de nitrógeno, o por ejemplo en forma de nitrato de calcio y amonio (granulado con dolomita o calcita), que contienen generalmente de 25 a 28 % por peso de nitrógeno.

15 El nitrato de amonio se produce generalmente al neutralizar el ácido nítrico con amoníaco. El producto así obtenido se usa principalmente como tal o se mezcla mecánicamente para producir fertilizantes nitrogenados de alta calidad o fertilizantes mixtos. El contenido de nitrógeno superior al 33,5 % en peso (el máximo teórico es del 35 % en peso) es un requisito general relativo al nitrato de amonio puro con importancia comercial, en cuyo caso puede contener aproximadamente 4 % en peso de agua y aditivos para mejorar las propiedades físicas.

20 Las propiedades mecánicas de los fertilizantes de nitrato de amonio están limitadas por la variación del volumen de este material de una manera característica para el compuesto debido a cambios en la forma cristalina a diferentes temperaturas. De estas variaciones, el hinchamiento irreversible en condiciones típicas para la aplicación del compuesto, a aproximadamente 32 °C, es más problemático, siendo de hasta 3,6 % en un ciclo térmico de 25 °C a 50 °C. Este problema es aún más grave si la temperatura aumenta y cae varias veces sobre dicho punto de transición. Durante el uso de los fertilizantes, la hinchazón causa la rotura y la erosión de los gránulos de fertilizante, el desgarramiento de las bolsas y la exposición del compuesto a la humedad atmosférica. La hinchazón también causa problemas de seguridad que generalmente requieren la limpieza repetida de los lugares de trabajo del polvo, y además, incluso interrupciones temporales de la producción en la fábrica. En el transporte a gran escala y el almacenamiento prolongado, también pueden producirse problemas de calidad por apelmazamiento del producto perlado o granulado, especialmente debido a la higroscopicidad del nitrato de amonio.

30 El nitrato de amonio es un compuesto explosivo y, en consecuencia, se usa comúnmente como un agente explosivo, por ejemplo, en excavaciones. La naturaleza explosiva del nitrato de amonio se basa en reacciones de descomposición exotérmicas en las que el ion nitrato actúa como agente oxidante, siendo el ion amonio el combustible. Los productos de reacción de esta descomposición son gases como vapor de agua, nitrógeno y oxígeno que pueden generar presiones extremadamente altas en cantidades suficientemente altas de nitrato de amonio (> masa crítica). En una pila de nitrato de amonio, esta presión crea una llamada onda de detonación que media reacciones de descomposición exotérmica en toda la masa.

35 Varios compuestos orgánicos como el aceite combustible aumentan el poder explosivo del nitrato de amonio. Los explosivos mixtos de nitrato de amonio y fuel oil o similares se denominan comúnmente ANFO (Aceite combustible de nitrato de amonio). El mayor poder explosivo de ANFO se obtiene teóricamente con un contenido de nitrato de amonio del 94 % en peso y un contenido de aceite combustible del 6 % en peso. En este caso, el combustible (ion amonio y fuel oil) y el agente oxidante (ion nitrato) están presentes en la mezcla en una relación estequiométrica, es decir, el balance de oxígeno del explosivo es nulo. En la producción de nitrato de amonio de calidad explosiva, se desea una mayor porosidad que la de la calidad del fertilizante, el nitrato de amonio. La porosidad aumenta la explosividad del nitrato de amonio ya que las burbujas de aire en el material se expanden fuertemente a altas temperaturas que corresponden a explosiones y esta expansión aumenta la potencia de la onda de presión. Además, en el caso de ANFO, la porosidad permite que el combustible ingrese en la estructura de las perlas o gránulos y, por lo tanto, en contacto inmediato con el nitrato de amonio.

45 Varios accidentes asociados con el fertilizante de nitrato de amonio son precedidos por la contaminación causada por combustibles orgánicos. En consecuencia, ha habido accidentes. Estos accidentes han sido el motivo de una legislación cada vez más restrictiva sobre la distribución del nitrato de amonio. Además de los accidentes, varios casos de uso indebido amenazan el uso de nitrato de amonio como fertilizante en el futuro. En varios mercados, se puede observar una tendencia a alejarse de los fertilizantes puros de nitrato de amonio y hacia los fertilizantes nitrogenados intrínsecamente más seguros basados en el nitrato de amonio. La seguridad inherente requiere que el fertilizante de nitrato de amonio haya sido modificado de tal manera que 1) no explote en estado puro, 2) se evite la contaminación del nitrato de amonio por combustibles orgánicos o similares, y 3) el nitrato de amonio no se puede separar fácilmente del producto final.

60 Desde hace ya mucho tiempo, se ha intentado aumentar la seguridad de los fertilizantes de nitrato de amonio mediante la dilución con sustancias inertes no combustibles tales como arena, carbonato de calcio, fosfato de

amonio y/o sulfato de calcio. Por lo tanto, el objetivo ha sido proporcionar una mezcla no combustible y no explosiva que contiene generalmente de 70 - 80 % en peso de nitrato de amonio. Generalmente, los aditivos se añaden directamente a una masa fundida de nitrato de amonio dando así perlas o gránulos sustancialmente homogéneos como producto final. Por ejemplo el documento US-3.366.468 desvela un fertilizante basado en nitrato de amonio que contiene como aditivo de 5 a 10 % en peso de fosfato de amonio, reivindicando dicha publicación este fertilizante como no explosivo. Sin embargo, en pruebas posteriores a mayor escala, se descubrió que el producto era una sustancia explosiva casi tan poderosa como el nitrato de amonio puro. Además, debido a la composición homogénea, no se puede evitar la contaminación de los poros por el fuel oil o similar. El documento WO/03106377 describe un recubrimiento de polímero que impide la absorción de hidrocarburos en los poros de los gránulos de nitrato de amonio. Sin embargo, la cantidad de energía liberada en la reacción de descomposición del producto puro no disminuye por el recubrimiento, pero puede incluso aumentar debido al contenido de carbono orgánico del recubrimiento.

En la presente publicación de patente, el producto divulgado y el método de producción del mismo se basan en el recubrimiento del nitrato de amonio con una capa de recubrimiento que contiene nitrato de amonio y sulfato de calcio. En comparación con la mezcla homogénea, el recubrimiento ofrece ventajas con respecto a la seguridad del producto. Los centros de nitrato de amonio que reaccionan exotérmicamente se pueden aislar mediante la capa de recubrimiento inerte, evitando así más eficazmente la progresión de las reacciones de descomposición, por ejemplo, en grandes pilas. Además, la capa de recubrimiento que contiene nitrato de amonio y sulfato de calcio sirve como una barrera entre el nitrato de amonio y una sustancia, como el fuel oil, que causa contaminación sensibilizante.

El uso de sulfato de calcio y diversas formas hidratadas del mismo, tales como el dihidrato (yeso) como un componente de mezcla o estabilizante, se conoce en la producción de gránulos de nitrato de amonio. El polvo de yeso también se ha utilizado como recubrimiento en la superficie de los gránulos de nitrato de amonio, como se describe en el documento WO 97/14665. Debido a la cantidad de agua necesaria para el éxito de la granulación y a la higroscopicidad del polvo de yeso usado para el recubrimiento, la resistencia de los gránulos terminados al almacenamiento prolongado es pobre en dicho método. También el documento US 4 026 696 se refiere al recubrimiento de fertilizantes nitrogenados, ya sea urea, nitrato de amonio o mezclas de los dos, con sulfato de calcio. La adición de agua libre no está incluida en el método, pero el método se basa más bien en altas temperaturas que causan que la urea o el nitrato de amonio reaccionen con el sulfato de calcio para dar perlas encapsuladas. La reacción entre la urea y el sulfato de calcio es bien conocida, pero en el caso del nitrato de amonio, se necesitan temperaturas más altas, preferiblemente al menos 113 °C para toda la mezcla. A gran escala, este proceso requiere grandes cantidades de energía, y además, la aglomeración fácilmente se convierte en un problema ya que la superficie de la perla de nitrato de amonio debe fundirse parcialmente para proporcionar la reacción reivindicada.

En la patente anterior FI 113366 del solicitante, se recubrió nitrato de amonio con hemihidrato de sulfato cálcico, y se utilizó un agente adhesivo, preferiblemente urea-formaldehído, pulverizado sobre núcleos de nitrato de amonio para recubrir como adyuvante en el proceso. Esta urea-formaldehído aumenta los costes de producción y, además, la manipulación de los mismos causa problemas, por ejemplo, debido a una vida útil limitada. Por esta razón, es preferible desarrollar el proceso de producción para permitir la producción de fertilizantes seguros de nitrato de amonio recubiertos con sulfato de calcio y que tengan alta calidad mecánica, sin usar un adyuvante adhesivo.

En consecuencia, el objetivo de la invención es proporcionar un fertilizante seguro basado en nitrato de amonio que tenga un alto contenido de nitrógeno, que la seguridad de dicho fertilizante sea suficiente para diversas condiciones de almacenamiento, mantenimiento y aplicación, y además, que dicho fertilizante sea suficientemente estable desde el punto de vista mecánico y de fácil utilización. Al mismo tiempo, se busca un proceso de producción lo más fácil posible. Estos objetivos ahora se logran con un nuevo gránulo de fertilizante que contiene nitrato de amonio, que comprende un núcleo que contiene nitrato de amonio, y una capa de recubrimiento que contiene sulfato de calcio. Este nuevo gránulo de fertilizante se caracteriza porque dicha capa de recubrimiento consiste en una mezcla que contiene sulfato de calcio y nitrato de amonio. Por lo tanto, se observa que dicho recubrimiento mixto está firmemente unido y no se romperá. Se obtienen gránulos de fertilizante seguros con tamaños uniformes.

La presente invención proporciona un proceso para la preparación de un gránulo de fertilizante que tiene un contenido de nitrógeno de al menos 27 % en peso, en el que se proporcionan una solución acuosa de nitrato de amonio y partículas de sulfato de calcio y un núcleo que contiene al menos 80 % en peso de nitrato de amonio se pone en contacto con la solución acuosa de nitrato de amonio y las partículas de sulfato de calcio para dar una capa de recubrimiento sobre el núcleo que consiste en una mezcla esencialmente homogénea que contiene sulfato de calcio y nitrato de amonio.

La presente invención también proporciona un gránulo de fertilizante preparado mediante dicho proceso.

El contenido de nitrógeno total del gránulo de fertilizante reivindicado es al menos del 27 % en peso. El contenido de nitrato de amonio del núcleo es al menos 80 % en peso, lo más preferiblemente al menos 94 % en peso. El nitrato de amonio producido con procesos comúnmente conocidos se usa como núcleo de fertilizante, siendo el núcleo preferiblemente una perla porosa o compacta o un gránulo granulado. Los núcleos de nitrato de amonio pueden

- estabilizarse antes del recubrimiento de la manera descrita, por ejemplo, en la solicitud WO 0 149 608 (como con $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$). El núcleo de fertilizante es sustancialmente nitrato de amonio que posiblemente contiene cantidades muy bajas de otros compuestos que se encuentran útiles en la producción. Es deseable mantener el contenido de nitrógeno del núcleo de fertilizante lo más alto posible, preferiblemente superior al 33 % en peso. Si es necesario, el núcleo de fertilizante también puede contener otros oligoelementos que, sin embargo, no catalizan las reacciones de descomposición del nitrato de amonio. Dependiendo del método de producción, la relación másica entre el núcleo y la capa de recubrimiento varía entre 40:60 y 80:20. Esta relación es preferiblemente de aproximadamente 45:55 o aproximadamente 75:25.
- El sulfato de calcio en la capa de recubrimiento es preferiblemente anhidrita, hemihidrato o dihidrato formado in situ (yeso). La relación en peso entre nitrato de amonio a sulfato de calcio en la mezcla de la capa de recubrimiento del gránulo de fertilizante está generalmente entre 0,1:1 y 1,5:1. El contenido de agua en la mezcla de recubrimiento, y preferiblemente en el gránulo entero, es preferiblemente menor que 2 %, más preferiblemente menor que 1 % en peso.
- De acuerdo con la invención, la capa de recubrimiento del gránulo de fertilizante está en contacto directo con el núcleo. De hecho, se ha encontrado que ninguno de los agentes adhesivos mencionados en la patente FI 113366 es necesario entre el núcleo y la capa de recubrimiento si la capa de recubrimiento contiene una mezcla de nitrato de amonio y sulfato de calcio, como se describe en la invención. Dicha mezcla es sustancialmente homogénea. Sin embargo, es posible proporcionar un contenido de sulfato de calcio que aumente radialmente, por ejemplo, poniendo alternativamente en contacto el gránulo con soluciones acuosas de nitrato de amonio, cuya concentración se reduce gradualmente, y con polvo de sulfato de calcio.
- De acuerdo con una realización de la invención, el gránulo comprende una segunda capa de recubrimiento fuera de dicha capa de recubrimiento. La segunda capa de recubrimiento puede contener, por ejemplo, una mezcla de nitrato de amonio y sulfato de calcio en la misma relación o en una relación diferente. También puede ser un agente antiaglomerante, como una amina de aceite.
- Como se mencionó previamente, la invención también se refiere a un método para producir un gránulo de fertilizante descrito anteriormente, en el que un núcleo que contiene nitrato de amonio se recubre con una capa de recubrimiento. El método se caracteriza por que una capa de recubrimiento se forma a partir de una mezcla de sulfato de calcio y nitrato de amonio.
- El núcleo que contiene nitrato de amonio puede ser una perla o un gránulo. La capa de recubrimiento se forma poniendo en contacto el núcleo con una solución acuosa de nitrato de amonio y con partículas de sulfato de calcio.
- En el engorde de perlas, el núcleo que contiene nitrato de amonio se humedece con una suspensión que contiene sulfato de calcio, nitrato de amonio y agua, seguido del secado del núcleo humedecido y luego el recubrimiento con una capa de recubrimiento. La humectación se lleva a cabo preferiblemente introduciendo el núcleo en un granulador (tal como una placa o un granulador de tambor), seguido por la alimentación de una suspensión que contiene sulfato de calcio, nitrato de amonio y agua sobre el mismo. La capa de recubrimiento más externa está hecha generalmente de un agente antiaglomerante tal como una amina de aceite.
- Cuando se humedece con la suspensión que contiene sulfato de calcio, nitrato de amonio y agua, el núcleo que contiene nitrato de amonio está generalmente templado, preferiblemente a una temperatura de 80 - 100 °C. Es deseable que la suspensión contenga de 40 a 60 % en peso de sulfato de calcio, de 40 a 60 % en peso de nitrato de amonio y de 5 a 10 % en peso de agua. La suspensión se prepara preferiblemente mezclando sulfato de calcio sólido en una solución acuosa de nitrato de amonio. También es preferible que el sulfato de calcio utilizado esté en forma de anhidrita.
- Cuando se alimenta la suspensión que contiene sulfato de calcio, nitrato de amonio y agua sobre el núcleo que contiene nitrato de amonio, la temperatura del mismo es preferiblemente de 110 a 130°C. El secado del núcleo humedecido para recubrirlo con una capa de recubrimiento se lleva a cabo preferiblemente a una temperatura que varía de 80 a 150 °C. Más preferiblemente, se usa una temperatura que proporciona un contenido de humedad de la capa de recubrimiento de menos de 2 % en peso.
- Después del secado, se puede llevar a cabo el cribado hasta un tamaño de partícula deseado. El proceso también puede realizarse reciclando la suspensión de tratamiento y/o el núcleo/núcleos, obteniendo así un proceso continuo y un procesamiento posterior de la superficie exterior del núcleo.
- En un ejemplo, el recubrimiento se realiza por separado con la solución de nitrato de amonio y el sulfato de calcio. Por lo tanto, el núcleo que contiene nitrato de amonio se humedece con la solución acuosa de nitrato de amonio y se pone en contacto con partículas de sulfato de calcio sólido alimentadas por separado (no como una suspensión), seguido del secado del núcleo que se ha humedecido y se ha contactado con sulfato de calcio para dar el producto final o un producto a recubrir con otra capa de recubrimiento tal como con una amina de aceite.

ES 2 674 718 T3

Generalmente, el núcleo que contiene nitrato de amonio primero se humedece con una solución acuosa de nitrato de amonio (humectación inicial), seguido por contacto con partículas de sulfato cálcico distintas mientras se continúa humedeciendo con dicha solución acuosa. Estas operaciones se llevan a cabo preferiblemente introduciendo el núcleo en un mezclador, pulverizando (por ejemplo, nebulizando) dicha solución sobre el núcleo y finalmente alimentando partículas de sulfato de calcio sólidas distintas en contacto con el núcleo. Por último, solo se humedece con la solución acuosa de nitrato de amonio antes del secado (humectación final).

En este ejemplo, cuando se humedece con una solución acuosa de nitrato de amonio y se pone en contacto con distintas partículas de sulfato de calcio sólido, el núcleo que contiene nitrato de amonio está generalmente templado, preferiblemente a una temperatura que varía de 40 a 80 °C. La composición de la solución acuosa de nitrato de amonio es preferiblemente de 50 a 80 % en peso de nitrato de amonio, y de 20 a 50 % en peso de agua. La temperatura de la solución varía generalmente de 35 a 80 °C, preferiblemente de 55 a 75 °C. La duración total del contacto generalmente varía de 10 a 60 minutos, preferiblemente de 20 a 40 minutos.

Dichas partículas de sulfato de calcio sólidas distintas están preferiblemente en la forma de hemihidrato. Las diferentes partículas sólidas de sulfato cálcico pueden hacerse reaccionar con el agua de la solución acuosa de nitrato de amonio en el núcleo que contiene nitrato de amonio para producir sulfato cálcico dihidrato dotando al producto de propiedades físicas particularmente superiores, especialmente dureza y resistencia a la abrasión. La reacción se realiza generalmente mezclando los núcleos recubiertos con la solución acuosa de nitrato de amonio y partículas de sulfato de calcio durante algún tiempo, tal como durante 3 - 10 minutos, después de la adición.

Las altas temperaturas eventualmente no son necesarias, pero el núcleo húmedo y contactado se puede secar a temperatura ambiente, obteniéndose preferiblemente un contenido de humedad de menos del 2 % en peso. Después de secar, se puede realizar un cribado hasta un tamaño de partícula deseado.

Finalmente, la invención se refiere a un gránulo de fertilizante producido con el método descrito anteriormente. El gránulo producido tiene una capa de recubrimiento que contiene preferiblemente 60 % en peso de nitrato de amonio y 40 % en peso de sulfato de calcio, calculado como anhidrita. El gránulo producido de acuerdo con un ejemplo tiene una capa de recubrimiento que contiene preferiblemente de 8 a 28 % en peso de nitrato de amonio y de 72 a 92 % en peso de sulfato de calcio, calculado como anhidrita.

El producto tiene preferiblemente las siguientes propiedades. Generalmente, contiene de 10 a 15 % en peso de nitrógeno de amonio y nitrato, y preferiblemente menos de 2 % en peso de agua. Las propiedades de apelmazamiento del producto son tales que una presión de 1 mg/cm² aplicada a una bolsa de muestra de 100 g durante 24 horas produce una torta que comprende menos del 20 % de la masa total de la muestra. Además, el producto produce polvo a menos de 100 mg/kg, siendo su resistencia de al menos 25 N. Un tamaño de partícula típico del producto (diámetro) es de 2,4 a 4,0 mm.

En comparación con la adición, por ejemplo mediante agitación homogénea, de una mezcla de sulfato de calcio y nitrato de amonio al propio núcleo de fertilizante, se encontró que el recubrimiento con dicha mezcla era una forma más efectiva de mejorar la seguridad de un producto basado en nitrato de amonio. Una capa de recubrimiento que tiene un alto contenido de sulfato de calcio aumenta la seguridad del producto al actuar como una capa intermedia aislante contra sobrecargas de temperatura y contaminaciones sensibilizantes, al tiempo que permite un alto contenido de nitrógeno en el producto completo. Con las pruebas de detonación, se demostró que un producto que contiene menos del 27 % en peso de nitrógeno no detonará. La prueba de detonación se realizó de acuerdo con la Directiva 80/876/CEE de la UE, en una tubería de acero de 1 metro con una iniciación de 500 g de PETN. En esta denominada prueba UE, la tubería de acero se llena con la muestra de fertilizante, la tubería se coloca horizontalmente sobre seis cilindros de plomo que tienen una altura de 100 mm y se crea una onda de presión en la muestra mediante la iniciación en un extremo de la tubería, estando el otro extremo cerrado con una placa inferior de acero. La muestra se considera que pasa la prueba, si la compresión de al menos un cilindro de plomo es inferior al 5 %. En las series de prueba ahora realizadas, la prueba de detonación de la UE se modificó para ser aún más estricta al mezclar 24 horas antes de probar el aceite diésel con la muestra de fertilizante en una cantidad de 6 % en peso mientras se agita continuamente la muestra. De esta manera, la muestra se hizo tan sensible a la detonación como sea posible. Los resultados obtenidos de la prueba se muestran en la Tabla 1, en comparación con la cantidad de nitrato de amonio puro.

Tabla 1

Resultados de la prueba de detonación para una perla de NA absorbida con aceite y para el producto de la invención, recubierta con una mezcla de sulfato de calcio y nitrato de amonio (engorde de la perla)							
	Compresión del cilindro de plomo						Tubería restante (cm)
	1	2	3	4	5	6	
Perla de NA	37	38	37	38	33	17	

Producto recubierto de la invención	37	14	0	0	0	1	
-------------------------------------	----	----	---	---	---	---	--

Los resultados presentados en la Tabla 1 muestran claramente el efecto protector del recubrimiento contra la transmisión de la onda de detonación. De hecho, el producto supera claramente el criterio de la UE incluso cuando está sensibilizado con aceite diésel: solo dos cilindros de cada seis muestran una compresión superior al 5 %.

5

La invención se ilustra ahora con los siguientes ejemplos.

Ejemplo 1

10 Engorde de la perla

Las perlas de nitrato de amonio comercial ($d_{50} = 2,4$ mm) según la invención (engorde de perlas) con una suspensión formada a partir de nitrato de amonio y sulfato de calcio en forma de anhidrita, consistiendo dicha suspensión en dichos materiales de partida en una relación másica de $NA:CaSO_4 = 60:40$, y aproximadamente 8 % en peso de agua, 56 % en peso de la suspensión y 44 % en peso de las perlas se usaron para el producto final, lo que corresponde a un contenido de nitrógeno de 27 % en peso en el producto final.

15

Como el aparato de recubrimiento, se usó un granulador de placas que tenía un diámetro de 1,0 m. La prueba se realizó continuamente reciclando las perlas a través del tambor calentado que sirve en la prueba como el precalentador de las perlas que se añaden como materia prima fresca y como tambor de secado de las perlas revestidas. La temperatura de las perlas así calentadas fue de aproximadamente 90 °C, siendo esta temperatura preferible para la adhesión de la materia de recubrimiento. La suspensión se bombeó desde el reactor del tanque de mezclado a 110 - 120 °C y se pulverizó sobre las perlas sobre las placas en forma de gotitas finamente divididas formadas por medio de nebulización externa usando aire presurizado. Se llevaron a cabo análisis de nitrógeno de la corriente de producto, y basándose en estos análisis, el material se recirculó de vuelta al granulador de placa hasta que se alcanzó el nivel de nitrógeno deseado del 27 % en peso.

20

25

La distribución de tamaño típica de la realización de la prueba fue la siguiente:

30

- d > 4 mm: 19,9 kg
- 2,4 mm < d < 4,0 mm: 190 kg (= fracción de producto)
- d < 2,4 mm: 19,6 kg.

35

Las fracciones que tienen tamaños demasiado grandes y demasiado pequeños se pudieron reutilizar fácilmente en la producción de la suspensión, y por lo tanto, no se produjeron grandes cantidades de residuos en la prueba. El producto final finalmente se revistió con una amina de aceite como una operación discontinua, con el objetivo de reducir el apelmazamiento del producto. Los análisis químicos del producto final dieron los siguientes resultados:

40

- H₂O por valoración de Karl Fisher: 0,60 % en peso
- NO₃-N: 13,4 % en peso
- NH₄-N: 13,4 % en peso
- SO₃: 14,7 % en peso

45

Basándose en el análisis de difracción de rayos X, todo el sulfato de calcio estaba presente en forma de anhidrita, es decir, la adhesión del recubrimiento no se basó en reacciones químicas entre el nitrato de amonio y el sulfato de calcio. Algunas propiedades de calidad del producto se presentan en la Tabla 2. Las propiedades de calidad mejorada, particularmente la resistencia y la resistencia a la abrasión en comparación con las de la perla de nitrato de amonio se pueden ver claramente en la Tabla.

50

Ejemplo 2 (ejemplo de referencia)

Hemihidrato seco

55

Las perlas de nitrato de amonio comercial ($D_{50} = 2,4$ mm) se recubrieron en este ejemplo (hemihidrato seco) con una solución acuosa de nitrato de amonio y sulfato de calcio en forma de hemihidrato. La solución acuosa de nitrato de amonio utilizada consistía en un 70 % en peso de nitrato de amonio y un 30 % en peso de agua. Se usaron 15,6 kg de las perlas, 4,0 kg de hemihidrato de sulfato de calcio ($CaSO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$) y se usaron 2,0 kg de solución acuosa de nitrato de amonio para el producto final, lo que corresponde a un contenido de nitrógeno del 28 % en peso en el producto final.

60

La prueba de recubrimiento se llevó a cabo en un mezclador de hormigón usando un lote de 20 kg. Antes de comenzar la prueba, las perlas de nitrato de amonio se precalentaron en un horno a aproximadamente 60 °C, siendo esta temperatura una temperatura preferible para la adhesión del recubrimiento. La solución acuosa de nitrato de

amonio se bombeó a aproximadamente 63 °C (la temperatura de cristalización de la solución es aproximadamente 35 °C) desde un vaso de precipitados y se pulverizó sobre las perlas en forma de neblina formada por nebulización interna por medio de aire presurizado. Las perlas se humedecieron inicialmente con aproximadamente 150 g de la solución, seguido de la adición simultánea de sulfato de calcio hemihidrato. Una vez que se completó la adición de sulfato de calcio hemihidrato, se continuó la pulverización de la solución acuosa de nitrato de amonio para 100 g de la solución, y se dejó que el lote girara en el mezclador durante 5 minutos. La duración total de la adición fue de 29 minutos (+ 5 minutos de mezcla). Inmediatamente después de la prueba, el contenido de humedad en el lote es de 2,7 % en peso, según lo determinado por la valoración de Karl Fisher. El producto se dejó secar en la atmósfera ambiental, y después de dos noches, el contenido de humedad se redujo a 1,8 % en peso.

Basándose en los análisis químicos, el contenido de nitrógeno total del producto era aproximadamente 28 % en peso. Debido al bajo contenido de nitrato de amonio de la capa de recubrimiento, no fue necesario recubrir el producto con un agente antiaglomerante. Basándose en el análisis de difracción de rayos X, una proporción significativa (aproximadamente un tercio) del sulfato de calcio reaccionó con el agua presente en la solución acuosa de nitrato de amonio para dar la forma de dihidrato a partir de la forma de hemihidrato. Las pruebas han demostrado que esta reacción es necesaria para obtener una calidad física superior, particularmente para evitar la formación de polvo y obtener una alta resistencia a la abrasión. Algunas propiedades de calidad del producto se presentan en la Tabla 2. Las propiedades de calidad mejoradas, particularmente la resistencia y la resistencia a la abrasión, en comparación con las de la perla de nitrato de amonio, pueden verse claramente en la Tabla.

Ejemplo 3

Composición y propiedades del producto

Tabla 2

Propiedades de calidad de los productos recubiertos. Muestra 1 = un producto producido de acuerdo con el Ejemplo 1. Muestra 2 = un producto producido de acuerdo con el Ejemplo 2. Perla de NA = perla de NA no recubierta.

	Muestra 1	Muestra 2	Perla de NA
Abrasión, %¹	1,4	15	55
Apelmazamiento			
<i>1) Sin pretratamiento</i>			
Apelmazamiento,%	4,3	0,1	0,0
H ₂ O (horno),%	0,5	1,9	0,2
<i>2) Pretratamiento: hum. rel. 75 %, 25 °C, 2 h</i>			
Apelmazamiento,%	50	13	34
H ₂ O (horno),%	1,3	2,6	0,5
Polvo, mg/kg	< 100	< 100	< 100
Dureza media, N	28	32	14

¹ Proporción de la muestra que se disgrega mientras la muestra rota en un tambor en presencia de esferas de acero.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un proceso para la preparación de un gránulo de fertilizante que tiene un contenido de nitrógeno de al menos el 27 % en peso, **caracterizado por** proporcionar una solución acuosa de nitrato de amonio y partículas de sulfato de calcio y poner en contacto un núcleo, que contiene al menos el 80 % en peso de nitrato de amonio, con la solución acuosa de nitrato de amonio y partículas de sulfato de calcio para proporcionar una capa de recubrimiento sobre el núcleo, que consiste en una mezcla esencialmente homogénea que contiene sulfato de calcio y nitrato de amonio.
- 10 2. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** el contenido de nitrato de amonio en el núcleo es al menos del 94 % en peso.
3. El proceso de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado por que** la relación de peso entre el núcleo y la capa de recubrimiento está entre 40:60 y 80:20.
- 15 4. El proceso de acuerdo con las reivindicaciones 1, 2 o 3, **caracterizado por que** la relación entre el nitrato de amonio y el sulfato de calcio en la solución acuosa está entre 0,1:1 y 1,5:1.
- 20 5. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el sulfato de calcio es una anhidrita, un hemihidrato o un dihidrato formado in situ (yeso).
6. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** se aplica una segunda capa de recubrimiento por fuera de dicha capa de recubrimiento.
- 25 7. El proceso de acuerdo con la reivindicación 6, **caracterizado por que** dicha segunda capa de recubrimiento es un agente antiaglomerante, tal como una amina de aceite.
8. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** se humedece el núcleo con una suspensión que contiene el sulfato de calcio, así como el nitrato de amonio y el agua, formando la solución acuosa, después de lo cual el núcleo humedecido se seca para dar la capa de recubrimiento.
- 30 9. El proceso de acuerdo con la reivindicación 8, **caracterizado por que** se humedece el núcleo con la suspensión al llevar el núcleo a un granulador y añadir sobre el núcleo la suspensión que contiene el sulfato de calcio, el nitrato de amonio y el agua que forman la solución acuosa.
- 35 10. El proceso de acuerdo con las reivindicaciones 8 o 9, **caracterizado por que** el núcleo está templado, preferiblemente a una temperatura de entre 80 y 100 °C, cuando se humedece con la suspensión.
- 40 11. El proceso de acuerdo con las reivindicaciones 8, 9 o 10, **caracterizado por que** la suspensión contiene el 40 - 60 % en peso del sulfato de calcio, el 40 - 60 % en peso del nitrato de amonio y el 5 - 10 % en peso del agua.
- 45 12. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 11, **caracterizado por que** la suspensión se forma mezclando sulfato de calcio sólido con una solución acuosa del nitrato de amonio.
13. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 12, **caracterizado por que** el sulfato de calcio está en forma de anhidrita.
- 50 14. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 13, **caracterizado por que** se añade la suspensión al núcleo a una temperatura de 110 - 130 °C.
- 55 15. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 14, **caracterizado por que** se seca el núcleo humedecido a una temperatura de 80-150°C para proporcionar la capa de recubrimiento, preferiblemente a una humedad inferior al 2 % en peso.
16. Un gránulo de fertilizante preparado mediante un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, **caracterizado por que** su capa de recubrimiento contiene del 40 al 60 % en peso de nitrato de amonio y del 40 al 60 % en peso de sulfato de calcio calculado como anhidrita.