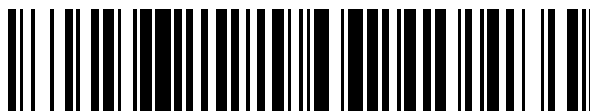


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 722 923**

51 Int. Cl.:

C05C 9/00 (2006.01)

C05D 9/02 (2006.01)

C05G 3/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **08.07.2013 PCT/EP2013/064416**

87 Fecha y número de publicación internacional: **16.01.2014 WO14009326**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.07.2013 E 13734776 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.02.2019 EP 2870121**

54 Título: **Procedimiento para preparar una emulsión de partículas de azufre elemental**

30 Prioridad:

09.07.2012 US 201261669426 P

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

20.08.2019

73 Titular/es:

**SHELL INTERNATIONALE RESEARCH
MAATSCHAPPIJ B.V. (100.0%)
Carel van Bylandtlaan 30
2596 HR The Hague, NL**

72 Inventor/es:

**ALLAIS, CYRILLE PAUL;
HUTTER, KLAAS JAN y
GARCIA MARTINEZ, RAFAEL ALBERTO**

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 722 923 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 para preparar una emulsión de partículas de azufre elemental

Campo de la invención

5 La presente invención proporciona un procedimiento para la preparación de una emulsión de partículas de azufre elemental y un fertilizante que contiene azufre elemental obtenible por dicho procedimiento.

Antecedentes de la invención

10 La creciente demanda de fertilizantes que contengan azufre deriva del descubrimiento de que los bajos rendimientos de los cultivos en algunos casos pueden estar relacionados con deficiencias en azufre en el suelo. Un ejemplo de una especie con altos requerimientos de azufre es la colza. La colza es un cultivo comercial importante en Alberta, Canadá, y presenta altos requerimientos de azufre en cualquier fase del crecimiento. Una escasez de azufre puede ocasionar reducciones importantes en el rendimiento y en la calidad de los cultivos.

15 Los procedimientos de fabricación de fertilizantes que contienen azufre del tipo fosfato con frecuencia implican el uso o la incorporación de sulfatos. Una desventaja de los sulfatos es que son muy móviles en el suelo y es fácil que se lixivien de la zona radical, haciendo que el nutriente sulfato no esté disponible para las plantas. El azufre elemental no se lixivia del suelo tan fácilmente como los sulfatos. En su lugar, las partículas micronizadas de azufre elemental (por ejemplo, con un tamaño de 1 µm a 200 µm) se oxidan a azufre de sulfato, que es la forma utilizada por las plantas, por las bacterias del suelo durante la época de la cosecha. El azufre elemental puede considerarse, por lo tanto, una forma de liberación lenta (programada) del azufre nutriente de las plantas que es menos susceptible de lixiviarse de la zona radical de los cultivos. Es una ventaja, por lo tanto, tener una gran proporción de azufre en los fertilizantes como azufre elemental. Por otra parte, el azufre elemental ofrece algunos beneficios adicionales en agricultura, incluyendo que actúa como fungicida frente a ciertos microorganismos, que actúa como pesticida frente a ciertas plagas de suelos y plantas, que ayuda a la descomposición de residuos de las plantas y que mejora la utilización de los nutrientes fósforo y nitrógeno y que reduce el pH de los suelos alcalinos y calcáreos.

Así, es una ventaja incorporar azufre en los fertilizantes que contienen azufre como azufre elemental.

25 Los procedimientos de fabricación de fertilizantes que contienen azufre, en los que se usa azufre elemental, son conocidos en la técnica.

El documento NZ 213682 describe un método para proporcionar azufre para uso en un fertilizante que contiene azufre, en donde se añade azufre líquido a ácido fosfórico, en donde el ácido fosfórico está en un estado de alta energía de cizallamiento en un vórtice de alta energía.

30 El documento US 4,372,872 describe un procedimiento en donde se produce una suspensión de azufre agitando un medio acuoso con un mezclador de alto cizallamiento e introduciendo azufre (en forma de partículas o fundido) en el medio agitado. Las suspensiones de azufre pueden ser aplicadas al suelo. Las dispersiones obtenidas por este procedimiento presentan la desventaja de que el tamaño de partícula y la distribución de tamaño de partícula del fertilizante que contiene azufre elemental obtenidos pueden mejorar considerablemente ya que el azufre se separará de la fase continua si se deja sin una agitación intensa.

35 El documento WO 2010/102389 describe un procedimiento para convertir el azufre en terrones en un polvo micronizado, por el cual el azufre es micronizado en forma fundida en una solución dispersante supercalentada. Dicho procedimiento es un procedimiento continuo.

40 El uso de una solución dispersante supercalentada implica preparar la solución dispersante y efectuar la micronización a presión, gastando así altas cantidades de energía en ello.

El documento US 2010 288005 describe un método para producir comprimidos hechos de una mezcla de diversos materiales y un método para producir un fertilizante sulfuroso, por lo cual los comprimidos se conforman usando un formador de gotas, por lo cual el fertilizante sulfuroso es micronizado por aplicación de ultrasonidos inmediatamente aguas arriba del formador de gotas, o en el formador de gotas.

45 El documento US 4,330,319 describe un procedimiento para la producción de un fertilizante de urea-azufre, por el cual el azufre presenta un tamaño de partícula menor que aproximadamente 100 micrómetros y por el cual se hacen pasar el azufre fundido y la urea fundida por un dispositivo de mezcla por el que se aplica una caída de presión de al menos 200 kPA.

50 EL documento US 7,998,235 describe un método para la producción de un fertilizante de urea con azufre elemental a partir de azufre en fase líquida y una masa fundida de urea líquida. En el método se usa un aditivo que es estable a la temperatura y anfótero.

El documento WO 2010/086396 describe un procedimiento para la fabricación de composiciones de fertilizante que contiene azufre que comprende la etapa de proporcionar una suspensión de material fertilizante a base de fosfato y

poner en contacto dicha suspensión con un tensioactivo catiónico o anfótero y azufre elemental fundido. Se introduce la mezcla en una unidad granuladora para obtener gránulos de la composición fertilizante.

El documento WO 2010/086395 es similar al documento WO 2010/086396, pero se usa un tensioactivo aniónico.

5 El documento WO 2010/058038 es similar al documento WO 2010/086395 y describe que el dispositivo de mezcla para la etapa (c) es un molino de dispersión, en donde el rotor gira en un estator de ranura permitiendo el control del tamaño de partícula y la distribución de tamaño de partícula del azufre en las partículas fertilizantes obtenidas.

Es objeto de la presente invención es proporcionar un método de baja energía para preparar una emulsión estable de azufre elemental fundido microencapsulado en un líquido, que también muestre mejor tamaño de partícula y mejor distribución de tamaño de partícula.

10 Además, la presente invención proporciona un procedimiento para la preparación de un fertilizante que contenga azufre elemental, en donde pueda controlarse fácilmente el tamaño de partícula de las partículas de azufre elemental.

Sumario de la invención

La presente invención proporciona un procedimiento para la preparación de una emulsión de partículas de azufre elemental, comprendiendo dicho procedimiento las etapas de:

15 (a) proporcionar una primera corriente que comprenda fertilizante de urea líquido, en donde la primera corriente tiene una temperatura en el intervalo de 60 °C a 200 °C;

(b) proporcionar una segunda corriente que comprenda azufre elemental líquido, en donde la segunda corriente tiene una temperatura en el intervalo de 115 °C a 200 °C y

20 (c) mezclar la primera corriente y la segunda corriente en un dispositivo de mezcla en presencia de un tensioactivo iónico multifuncional para formar una emulsión que comprenda partículas de azufre elemental que estén recubiertas con un revestimiento del tensioactivo iónico multifuncional y estén dispersadas en el fertilizante, por lo cual se lleva a cabo la mezcla de la primera corriente y la segunda corriente a una temperatura mayor que 120 °C, pero a una temperatura de a lo sumo 150 °C, que mantiene el azufre elemental sustancialmente en forma líquida en el dispositivo de mezcla.

25 También se describe en la presente memoria un método para preparar una emulsión de partículas de azufre elemental, comprendiendo dicho procedimiento las etapas de:

(a) proporcionar una primera corriente que comprenda un fertilizante líquido y/o un precursor de fertilizante líquido;

(b) proporcionar una segunda corriente que comprenda azufre elemental líquido y

30 (c) mezclar la primera corriente y la segunda corriente en un dispositivo de mezcla en presencia de un tensioactivo iónico multifuncional para formar una emulsión que comprenda partículas de azufre elemental que estén recubiertas con un revestimiento del tensioactivo iónico multifuncional y estén dispersadas en el fertilizante y/o el precursor de fertilizante, por lo cual se aplica una temperatura que mantiene el azufre elemental sustancialmente en forma líquida en el dispositivo de mezcla.

35 Adicionalmente, la emulsión de partículas de azufre elemental tal como se obtienen en la etapa (c) puede someterse a una o más etapas de tratamiento adicionales para obtener un fertilizante de azufre elemental.

40 El presente procedimiento permite la preparación de productos fertilizantes que contienen azufre elemental en los que las partículas de azufre tienen el tamaño de partícula y la distribución de tamaño de partícula correctos para aplicaciones agronómicas. El tamaño y la distribución de tamaño reales de las partículas de azufre en el producto fertilizante pueden seleccionarse, por ejemplo, dependiendo de los entornos agrícolas (por ejemplo, el suelo y las condiciones climatológicas) para los que se destina el fertilizante.

Una ventaja principal de la presente invención es que puede controlarse el tamaño de partícula por un intervalo de concentraciones relativamente amplio del tensioactivo iónico multifuncional que se tiene que usar, permitiendo concentraciones mayores también del tensioactivo iónico multifuncional que se tiene que usar para la producción de partículas de azufre con un tamaño de partícula pequeño.

45 Otra ventaja de la presente invención es que las partículas microencapsuladas de azufre elemental están recubiertas de un revestimiento del tensioactivo iónico multifuncional que proporciona una dispersión no coalescente y no aglomerada, estable, de las partículas de azufre elemental en etapas de tratamiento adicionales. Es más, el último fenómeno puede establecerse de manera atractiva a diferentes niveles de entrada de energía.

Descripción detallada de la invención

50 Como se describe en la presente memoria, el azufre elemental líquido puede dispersarse en un fertilizante líquido y/o

un precursor de fertilizante líquido en presencia de un tensioactivo iónico multifuncional para obtener una emulsión estable de partículas de azufre elemental.

5 La emulsión tal como se obtiene en la etapa (c) puede someterse a una o más etapas de tratamiento adicionales para obtener un fertilizante que contenga azufre elemental. Una o más etapas de tratamiento adicionales comprenden someter la emulsión a un procedimiento de conformación para obtener el fertilizante que contenga azufre elemental. El procedimiento de conformación puede ser convenientemente un procedimiento de granulación, un procedimiento de perlado, un procedimiento de compactación, un procedimiento de conformación de comprimidos o un procedimiento de compresión.

10 Como se describe en la presente memoria, la primera corriente en la etapa (a) puede comprender un precursor de fertilizante líquido, y una o más etapas de tratamiento adicionales a las que puede someterse la emulsión de partículas de azufre elemental tal como se obtienen en la etapa (c) comprenden combinar la emulsión tal como se obtiene en la etapa (c) con uno o más componentes adicionales para obtener una mezcla de la emulsión y uno o más componentes adicionales y granular la mezcla así obtenida en una unidad granulada para obtener fertilizante que contenga azufre elemental granulado.

15 Según la presente invención, se aplica una temperatura que mantiene el azufre elemental sustancialmente en forma líquida (fundida) en el dispositivo de mezcla. En el contexto de la presente invención, «sustancialmente en forma líquida» significa que al menos un 70 % del azufre elemental está en forma líquida en el dispositivo de mezcla. Preferiblemente, al menos un 80 % del azufre elemental está en forma líquida en el dispositivo de mezcla. Más
20 preferiblemente, al menos un 90 % del azufre elemental está en forma líquida en el dispositivo de mezcla e incluso más preferiblemente al menos un 99 %.

Según la presente invención, una emulsión se obtiene de partículas de azufre elemental. Las partículas de azufre elemental están recubiertas de un revestimiento del tensioactivo iónico multifuncional. Convenientemente, las partículas de azufre elemental están encapsuladas completamente mediante una capa del tensioactivo iónico multifuncional. Las partículas de azufre elemental en la emulsión pueden tener convenientemente un tamaño de
25 partícula promedio en el intervalo de 1 a 500 micrómetros, preferiblemente en el intervalo de 5 a 200 micrómetros.

Según la presente invención, la primera corriente tiene una temperatura en el intervalo de 60 °C a 200 °C y la segunda corriente tiene una temperatura en el intervalo de 115 °C a 200 °C. Preferiblemente, la primera corriente tiene una temperatura en el intervalo de 80 °C a 150 °C y la segunda corriente tiene una temperatura en el intervalo de 120 °C a 150 °C.

30 La mezcla de la etapa (c) se lleva a cabo a una temperatura a la que se mantiene el azufre elemental sustancialmente en forma líquida. La temperatura aplicada en la etapa (c) puede ser mayor que 115 °C, preferiblemente mayor que 120 °C.

Preferiblemente, la mezcla en la etapa (c) se lleva a cabo, por lo tanto, a una temperatura mayor que 80 °C, pero preferiblemente mayor que 115 °C, a lo sumo 200 °C. De acuerdo con la presente invención, la mezcla en la etapa (c)
35 se lleva a cabo a una temperatura mayor de 120 °C, pero a lo sumo 150 °C.

El precursor de fertilizante que tiene que usarse puede comprender una solución acuosa de ácido fosfórico, una solución acuosa de fosfato de amonio, una solución acuosa de sulfato de amonio o cualquiera de sus combinaciones. Preferiblemente, el precursor de fertilizante líquido comprende una solución acuosa de ácido fosfórico.

Según la presente invención, la primera corriente que se tiene que proporcionar en la etapa (a) comprende urea.

40 Según la presente invención, la mezcla en la etapa (c) se lleva a cabo en presencia de un tensioactivo iónico multifuncional. En el contexto de la presente invención, un tensioactivo iónico multifuncional se define como un tensioactivo iónico que tiene dos o más propiedades funcionales. Convenientemente, el tensioactivo iónico multifuncional que tiene que usarse según la presente invención, reduce la viscosidad de la dispersión de azufre elemental producida en la etapa (c). Es más, estabiliza la emulsión formada en la etapa (c) por recubrimiento de las
45 partículas individuales de azufre elemental proporcionando, así, una dispersión no coalescente y no aglomerada, estable, de partículas microencapsuladas de azufre en etapas de tratamiento adicionales.

Preferiblemente, el tensioactivo iónico multifuncional comprende un tensioactivo aniónico. Los ejemplos de tensioactivos aniónicos adecuados incluyen: jabones, sulfatos, sulfonatos, fosfitos, fosfatos, fosfonatos, tensioactivos poliméricos iónicos y lignosulfonatos. Preferiblemente, el tensioactivo iónico multifuncional comprende un material
50 procedente de la familia de la lignina de sustancias químicas tales como lignosulfonato. Los ejemplos de lignosulfonatos adecuados incluyen: lignosulfonato de amonio, lignosulfonato de sodio, lignosulfonato de calcio, lignosulfonato de potasio. Preferiblemente, el lignosulfonato comprende lignosulfonato de calcio.

El tensioactivo iónico multifuncional que tiene que usarse puede añadirse a la primera corriente de fertilizante y/o precursor de fertilizante antes de que se mezcle el azufre elemental con el fertilizante y/o precursor de fertilizante en
55 la etapa (c), o puede añadirse el tensioactivo iónico multifuncional a la segunda corriente que comprende azufre elemental fundido, o puede añadirse el tensioactivo iónico multifuncional como una corriente separada. Según la

presente invención, pueden usarse uno o más tensioactivos iónicos multifuncionales.

Típicamente, se añaden uno o más tensioactivos iónicos multifuncionales en tal cantidad que el fertilizante que contiene azufre elemental preparado según la presente invención comprende de 0,001 % en peso a 5,0 % en peso, de tensioactivo iónico multifuncional, preferiblemente de 0.01 % en peso a 1.5 % en peso, basado en el peso total del fertilizante granulado.

En la etapa (c) se hace uso de un dispositivo de mezcla. El dispositivo de mezcla que tiene que usarse en la etapa (c) puede ser, convenientemente, un molino de dispersión, en donde un rotor gira en un estator de ranura o un mezclador estático. Preferiblemente, el dispositivo de mezcla es un molino de dispersión.

En una realización particularmente atractiva de la presente invención, la etapa (c) se lleva a cabo en un modo de operación continuo.

Convenientemente, según la presente invención, el tamaño de partícula y la distribución de tamaño de partícula de las partículas microencapsuladas de azufre elemental en la emulsión tal como se obtienen en la etapa (c) están controlados de manera atractiva.

Se describe adicionalmente en la presente memoria un procedimiento para preparar un fertilizante que contiene azufre elemental, que comprende las etapas de:

(a) proporcionar una primera corriente que comprenda urea líquida (fundida);

(b) proporcionar una segunda corriente que comprenda azufre elemental líquido;

(c) mezclar la primera corriente y la segunda corriente en un dispositivo de mezcla en presencia de un tensioactivo iónico multifuncional para formar una emulsión que comprenda partículas microencapsuladas de azufre elemental que estén recubiertas de un revestimiento del tensioactivo iónico multifuncional y estén dispersadas en el fertilizante y/o el precursor de fertilizante, por lo cual se aplica una temperatura mayor de 135 °C que mantiene el azufre elemental y la urea sustancialmente en forma líquida en el dispositivo de mezcla y

(d) someter la emulsión tal como se obtiene en la etapa (c) a una o más etapas de tratamiento adicionales para obtener el fertilizante de azufre elemental.

En una realización preferida de la presente invención, el azufre elemental líquido es microencapsulado en un molino de dispersión, en donde un rotor gira en un estator de ranura, proporcionando de ese modo una dispersión de azufre elemental molido en el líquido.

En otra realización de la presente invención, el dispositivo de mezcla tal como se usa en la etapa (c) es un mezclador que no comprende una parte móvil. Los ejemplos de mezcladores adecuados que no comprenden una parte móvil son mezcladores estáticos. Los mezcladores estáticos incluyen un armazón que puede ser cilíndrico o cuadrado en el que las fases que tienen que mezclarse fluyen dentro y fuera, y partes internas que no se mueven que están diseñadas para inducir la mezcla de las fases.

El azufre elemental usado puede ser azufre químico de alta pureza (> 99,9 % de S) tal como se obtiene del procedimiento de Claus. Sin embargo, en el procedimiento de la presente invención puede usarse azufre elemental de pureza significativamente menor que esta. Los ejemplos de dichos materiales que contienen azufre elemental son torta de masa filtrante de azufre tal como se obtiene de las operaciones de fusión y filtración de azufre, y azufre obtenido a partir de varios procedimientos químicos y biológicos de eliminación de gas H₂S. Típicamente, dichas fuentes de azufre pueden contener en cualquier lugar un porcentaje en el intervalo de 30 % en peso a 99,9 % en peso, preferiblemente de 50 % en peso a 99,5 % en peso, más preferiblemente de 60 % en peso a 99,0 % en peso de azufre.

Según la presente invención, parte del azufre elemental puede reemplazarse también por azufre contaminado. El azufre contaminado que puede usarse en el procedimiento del presente procedimiento de la presente invención tiene menos pureza que el azufre elemental que tiene que usarse. En realidad, el azufre contaminado será normalmente de una pureza significativamente menor que la del azufre elemental que tiene que usarse. Los ejemplos del azufre elemental contaminado son materiales tales como torta de masa filtrante de azufre tal como se obtiene de operaciones de fusión y filtración de azufre, operaciones tales como minería de azufre Frasch u otras operaciones de minería, procedimientos de fabricación de ácido sulfúrico y procedimientos de tratamiento de petróleo y gas tales como diversos procedimientos químicos y biológicos de eliminación de gas H₂S. Típicamente, dichas fuentes de azufre contaminado pueden contener en cualquier parte un porcentaje en el intervalo de 30 % en peso a 99,9 % en peso, preferiblemente de 50 % en peso a 99,5 % en peso, más preferiblemente de 50 % en peso a 80 % en peso, de azufre elemental, comprendiendo el equilibrio cal, yeso, sílice, hierro y otros materiales traza.

Preferiblemente, el azufre contaminado que tiene que usarse según la presente invención es torta de masa filtrante de azufre.

En el caso de que el precursor de fertilizante líquido que tenga que proporcionarse en la etapa (a) comprenda una solución acuosa de ácido fosfórico, el ácido fosfórico tiene preferiblemente una concentración correspondiente a un

porcentaje entre un 1 % y 60 % de P₂O₅ en agua, más preferiblemente entre un 5 % y 55 %.

En la etapa (c), el porcentaje en peso de azufre elemental basado en el peso combinado del azufre y el fertilizante y/o precursor de fertilizante puede ser de 1 % en peso a 70 % en peso, más preferiblemente de 2 % en peso a 50 % en peso, incluso más preferiblemente de 4 % en peso a 40 % en peso.

- 5 Otra ventaja del procedimiento de la invención es que añadiendo un aditivo multifuncional iónico en la etapa (c), las partículas de azufre microencapsuladas producidas están recubiertas individualmente de un revestimiento del tensioactivo iónico multifuncional que evita que las partículas de azufre se hagan coalescentes o se aglomeren en las etapas (d) de tratamiento adicionales. La coalescencia de las gotitas de líquido dispersadas tiene lugar cuando se fusionan las gotitas dispersadas individuales y conforman gotitas más grandes. La aglomeración tiene lugar cuando las gotitas, líquidas o sólidas, se asocian entre sí para conformar estructuras más grandes, con frecuencia referidas como estructuras de «frambuesa» o de «uva».

- 15 También como se describe en la presente memoria, pueden mezclarse nutrientes adicionales de las plantas en la etapa (c) con el fin de producir un fertilizante y/o precursor de fertilizante que contenga múltiples nutrientes. Tales nutrientes de las plantas pueden seleccionarse de: potasio, fósforo, nitrógeno, boro, selenio, sodio, cinc, manganeso, hierro, cobre, molibdeno, cobalto, calcio, magnesio y sus combinaciones, pero sin limitarse a estos. Pueden suministrarse estos nutrientes en forma elemental o en forma de sales tales como: óxidos, hidróxidos, sulfatos, nitratos, haluros o fosfatos.

De acuerdo con esto, se describe adicionalmente en la presente memoria un procedimiento para preparar un fertilizante que contenga azufre elemental, que comprende las etapas de:

- 20 (a) proporcionar una primera corriente que comprenda un fertilizante líquido y/o un precursor de fertilizante líquido;
- (b) proporcionar una segunda corriente que comprenda azufre elemental líquido;
- (c) mezclar la primera corriente y la segunda corriente en un dispositivo de mezcla en presencia de un tensioactivo iónico multifuncional y uno o más nutrientes adicionales de las plantas para formar una emulsión que comprenda partículas microencapsuladas de azufre elemental que estén recubiertas de un revestimiento del tensioactivo iónico multifuncional y estén dispersadas en el fertilizante y/o el precursor de fertilizante, por lo cual se aplica una temperatura que mantiene el azufre elemental sustancialmente en forma líquida en el dispositivo de mezcla y
- 25 (d) someter la emulsión tal como se obtiene en la etapa (d) a una o más etapas de tratamiento adicionales para obtener el fertilizante de azufre elemental.

- 30 Puede añadirse uno o más nutrientes adicionales de las plantas al dispositivo de mezcla en forma de una o más corrientes líquidas y/o sólidas.

En la etapa (c) pueden añadirse tanto un antiespumante como uno o más nutrientes adicionales de las plantas.

De acuerdo con esto, se describe adicionalmente en la presente memoria un procedimiento para preparar un fertilizante que contiene azufre elemental, que comprende las etapas de:

- (a) proporcionar una primera corriente que comprenda un fertilizante líquido y/o un precursor de fertilizante líquido;
- 35 (b) proporcionar una segunda corriente que comprenda azufre elemental líquido;
- (c) mezclar la primera corriente y la segunda corriente en un dispositivo de mezcla en presencia de un tensioactivo iónico multifuncional, uno o más nutrientes adicionales de las plantas y un aditivo para controlar la espuma para formar una emulsión que no forme espuma que comprenda partículas microencapsuladas de azufre elemental que estén recubiertas de un revestimiento del tensioactivo multifuncional y estén dispersadas en el fertilizante y/o el precursor de fertilizante, por lo cual se aplica una temperatura que mantiene el azufre elemental sustancialmente en forma líquida en el dispositivo de mezcla y
- 40 (d) someter la emulsión tal como se obtiene en la etapa (d) a una o más etapas de tratamiento adicional para obtener el fertilizante de azufre elemental.

- 45 La presente invención también se refiere a un fertilizante que contiene azufre elemental obtenible por el procedimiento según la presente invención. Dicho fertilizante que contiene azufre elemental contiene partículas de azufre que presentan una única distribución de tamaño de partícula.

Se proporcionan los siguientes ejemplos no limitantes.

Ejemplos

Ejemplo comparativo 1 (experimento 1)

- 50 Preparación de dispersión de azufre elemental sólido en ácido fosfórico

Se usó un molino de dispersión, fabricado por Kady International (modelo OC-30, acero inoxidable, con camisa de enfriamiento, de 76 a 227 litros (20 a 60 galones) de capacidad de trabajo, equipado con un disco 30 HP y un controlador de frecuencia variable) para moler azufre elemental. Se cargó el molino de dispersión con una cantidad entre 200 kg y 300 kg de ácido fosfórico de calidad fertilizante comercial del 40 % al 50 %, en peso, de P₂O₅.

- 5 Se puso en marcha la unidad a velocidad mínima y se alimentó a la unidad la cantidad requerida de pastillas sólidas de azufre (azufre químico brillante amarillo conformado) a un ritmo constante y acelerado, para preparar la concentración de suspensión fijada como objetivo del 30 % en peso.

- 10 Una vez que se alimentó a la unidad todo el azufre, se incrementó la velocidad al valor planificado y se puso en marcha el cronómetro para hacer un seguimiento de los tiempos de permanencia del lote. Se registraron los datos durante el tiempo de permanencia (por ejemplo, consumo actual, tiempo, temperatura, observaciones visuales, etc.). Todas las muestras pudieron tomarse durante la molienda.

- 15 La temperatura se mantuvo por debajo de 60 °C mediante adición de agua de refrigeración a la camisa del molino de dispersión. Se usó un modificador de la viscosidad (lignosulfonato de calcio, un tensioactivo aniónico disponible en Borregaard-Lignotech (Rothschild, WI, USA), en una concentración del 0,9 % en peso (base de principio activo) basada en el peso de la suspensión que se estaba formando.

Una vez completado el tiempo de permanencia, se redujo la velocidad al mínimo, se tomaron las muestras finales y se transfirió el producto a un tanque de retención con agitación y se analizó la distribución de tamaño de partícula de las partículas de azufre así producidas.

- 20 En la tabla 1 se muestra el porcentaje en peso del azufre elemental, la velocidad del rotor, la duración de la molienda, y la distribución de tamaño de partícula obtenidos.

Tabla 1

Exp. Número	Condiciones: % S en suspensión/Tiempo de permanencia (min)		Entrada de energía kWh/mT AE	% en peso de lignosulfonato de calcio	% abertura del tamiz de paso en μm^*					
					500	212	150	106	75	53
1	30 %	18 min	70,9	0,9	100	96,6	85	71,6	60,2	51,3

*: Obtenido por el método de tamizado húmedo

Ejemplo comparativo 2 (experimentos 2 a 3)

Preparación de la dispersión de azufre elemental en ácido fosfórico usando azufre fundido

- 25 Se preparó azufre elemental fundido en dos tanques de fondo plano, con camisas de vapor (fundidores) con un volumen de trabajo de 30 a 40 litros; los fundidores estaban equipados con agitadores de velocidad variable con dos propulsores con empuje hacia abajo en el eje. Se alimentó la cantidad requerida de pastillas de azufre elemental (AE) (indicado en la tabla 2 a continuación) a los fundidores manualmente.

- 30 Se cargó el mismo molino de dispersión que se usó anteriormente (Kady OC-30) con una cantidad predeterminada (véase de nuevo la tabla 2) de ácido fosfórico y/o agua, que estaba correlacionada directamente con la cantidad del AE fundido necesaria para conseguir el porcentaje de AE deseado en el lote. Se encendió el rotor del molino de dispersión y una vez que la velocidad del rotor hubo alcanzado aproximadamente la mitad del máximo, se comenzó la adición del AE fundido. El tiempo de adición del AE fundido fue menor que 2 minutos para el experimento 2 y para un 30 % del AE fundido. Después de la adición del AE fundido, empezó el tiempo de trituración del ciclo de molienda.
- 35 Se recogieron muestras después de que se hubo conseguido el tiempo de trituración fijado como objetivo.

En otra realización (experimento 3 en la tabla 2), se añadió azufre fundido a una solución acuosa de ácido fosfórico y se dejó «curar» (para convertir el azufre sólido cristalino de una fase a otra) durante 16 h.

Los resultados para los experimentos 2 a 3 usando AE fundido se indican en la tabla 2 a continuación.

Tabla 2

Exp. Número	Condiciones: % S en suspensión/tiempo de curado (h) Tiempo de permanencia (min)			Entrada de energía kWh/mT AE	% en peso de lignosulfonato de calcio	% abertura del tamiz de paso en μm^*					
						500	212	150	106	75	53
2	30 %	0 h	30 min	150,8	0,09 %	99,8	84,2	74	65,2	58,5	52,2
3	30 %	16 h	18 min	87,4	0,09 %	100	95	88	76,1	65,5	58,7

*: Obtenido por el método de tamizado húmedo

Ejemplo comparativo 3 (experimentos 4 a 7)

Control del tamaño de partícula del azufre elemental dispersado en ácido fosfórico caliente

- 5 El ácido fosfórico de calidad comercial de Western United States tenía una concentración de un 50 % a 55 % en peso de P_2O_5 y se adquirió de JR Simplot. El ácido fosfórico de calidad comercial se calentó en un tanque con camisa de vapor con un volumen de trabajo de 120 L.

Se preparó azufre elemental fundido en un fundidor de azufre que operaba a una temperatura entre 125 °C y 135 °C.

- 10 Se alimentaron de manera continua a un molino de dispersión el ácido de calidad comercial caliente a temperaturas por encima de 115 °C, el azufre fundido y un aditivo iónico (lignosulfonato de calcio, un tensioactivo aniónico disponible en Borregaard-Lignotech (Rothschild, WI, USA), fabricado por Kady International (modelo L-2000, acero inoxidable, el volumen de trabajo es de 0,53 L, equipado con un motor TEFC de 2,4 kW, 460 V, de 3 fases, 60 Hz, controlado por un impulsor de frecuencia variable de 3,7 kW). Se fijó la tasa de alimentación de azufre fundido para todos los experimentos para controlar la concentración de azufre elemental en la dispersión al 30 % en peso. Se varió la tasa de alimentación de aditivo para todos los experimentos para estudiar la influencia de la concentración de lignosulfonato de calcio «base seca» en las propiedades de la dispersión. El resto del flujo por el molino de dispersión consistió en ácido de calidad comercial caliente.

- 20 La dispersión salía del dispositivo de mezcla por una abertura de desagüe permitiendo la operación continua. La posición del desagüe permitía calcular la retención del dispositivo de mezcla. Se cambió la entrada de energía al dispositivo de mezcla variando el controlador de frecuencia variable (VFD, en inglés), y la tasa de alimentación de los diferentes constituyentes de la dispersión.

Se recogió la dispersión que se desaguaba en un recipiente de acero inoxidable. Se recogieron muestras del desagüe, se diluyeron con agua, que enfrió la temperatura de la dispersión por debajo del punto de fusión del azufre elemental, congelando, por lo tanto, la forma y el tamaño del azufre elemental.

- 25 Se llevó a cabo una serie de ensayos con un recipiente de molienda con una capacidad de trabajo de 0,53 L.

Los resultados en la tabla 3 muestran la influencia del aditivo iónico sobre la distribución de tamaño de partícula para los dos recipientes de molienda.

La figura 1 es una representación visual de la relación entre la concentración de lignosulfonato de calcio y el tamaño medio de partícula del azufre dispersado.

- 30 Los resultados de los ensayos llevados a cabo en el ejemplo 3 muestran el claro efecto del lignosulfonato de calcio sobre la distribución de tamaño de partícula de las partículas de azufre obtenidas a partir de emulsiones de azufre fundido microencapsulado en ácido fosfórico caliente.

Tabla 3

Exp. Número	Condiciones: % S en suspensión/Velocidad (Hz)/Tiempo de permanencia (min)			Entrada de energía kWh/mT AE	% en peso de lignosulfonato de calcio	Tamaño medio de partícula* - μm
4	29 %	45,00 Hz	2,8 min	49	0,015 %	96

Exp. Número	Condiciones: % S en suspensión/Velocidad (Hz)/Tiempo de permanencia (min)			Entrada de energía kWh/mT AE	% en peso de lignosulfonato de calcio	Tamaño medio de partícula* - μm
5	29 %	45,00 Hz	2,8 min	51	0,029 %	45
6	30 %	45,00 Hz	2,8 min	53	0,054 %	33
7	30 %	45,00 Hz	2,8 min	47	0,100 %	28

*: Obtenido con un analizador de tamaño de partícula. Horiba LA-300

Ejemplo comparativo 4 (experimentos 8 a 9)

Preparación del lote de dispersiones de azufre elemental en ácido fosfórico caliente

5 Se usó el mismo dispositivo de mezcla que en los experimentos 5 a 7 para producir lotes de azufre micronizado en ácido fosfórico caliente.

10 Se prepararon ácido fosfórico caliente y azufre elemental fundido o ácido fosfórico caliente y mezclas de azufre elemental y torta de masa filtrante de azufre y se calentaron en un horno de convección a 125 °C para el ácido fosfórico y a 135 °C para el azufre fundido y para las mezclas de azufre fundido y torta de masa filtrante de azufre. Se alimentaron de manera discontinua al dispositivo de mezcla el ácido y el azufre para preparar la concentración de suspensión fijada como objetivo (entre un 20 % y 30 % en peso, dependiendo del experimento).

El dispositivo de mezcla estaba provisto de un recipiente de acero inoxidable de 4 L de capacidad y operaba a un volumen de trabajo de 2,5 L (experimento con azufre al 100 %) y 1,5 L (experimento con mezclas de azufre y torta de masa filtrante).

Se usó un aditivo iónico en todos los ensayos y fue lignosulfonato de calcio, como se describió previamente.

15 Cuando se incorporó torta de masa filtrante de azufre, se añadió un segundo aditivo. El segundo aditivo tenía por finalidad controlar la formación de espuma que pudiera tener lugar durante la secuencia de molienda y fue ArrMaz Custom Chemicals Custofloat CCS-500.

Durante el ciclo de molienda, el dispositivo de mezcla se mantuvo a 135 °C por la circulación de un líquido de transferencia de calor caliente, paratherm-NF.

20 En la tabla 4 se proporcionan los parámetros experimentales y la distribución de tamaño de partícula de las dispersiones así obtenidas.

En la tabla 4 se muestra que la torta de masa filtrante puede dispersarse con azufre elemental en ácido fosfórico caliente. La adición de un segundo aditivo antiespumante evitó que tuviera lugar formación de espuma excesiva cuando se incorporó torta de masa filtrante.

Tabla 4

Exp. Número	% AE/% de AE de la torta de masa filtrante/Velocidad (Hz)/Tiempo de permanencia (min)		Entrada de energía kWh/mT AE	% en peso de aditivo iónico	% en peso de segundo aditivo	% tamiz de paso, abertura en μm^*								
	20 %	0 %				45,8 Hz	1 min	26,6	1,50 %	NA	500	212	150	106
8	20 %	0 %	45,8 Hz	1 min	26,6	1,50 %	NA	100	100	100	100	99,9	99,9	99,9
9	5 %	15 %	33,4 Hz	1 min	24,1	1,50 %	6,10 %	99,6	92,6	89,8	87	84,5	81,3	81,3

*: Obtenido por el método de tamizado húmedo

Se adquirieron espectros XPS de muestras de referencia de calcio y lignosulfonato de sodio y de una muestra de partículas recogidas en el experimento 8 que se prepararon a partir de azufre elemental en ácido fosfórico caliente con lignosulfonato de calcio.

5 Las muestras de referencia proporcionaron datos de composición y estado químico con una buena concordancia con las estructuras esperadas y conformaron una buena base a partir de la cual interpretar los datos de la muestra.

Los datos de la muestra del experimento 8 fueron consistentes con la presencia de un revestimiento superior delgado en la superficie del azufre elemental, conteniendo el revestimiento superior delgado lignosulfonato de calcio y otras diversas especies.

10 Un simple cálculo asumiendo un revestimiento superior uniforme proporcionó un espesor aproximado para este revestimiento de lignosulfonato de calcio y otros materiales de 12 nm.

Ejemplo 5 (experimentos 10 a 14 - siendo los experimentos 11, 13 y 14 según la invención)

Preparación del lote de dispersiones de azufre elemental en urea fundida

15 Se usó el mismo ajuste que se usó en los experimentos 8 a 9 en los ejemplos 10 a 14, pero se usó urea fundida como corriente de fertilizante. Se fundieron azufre y urea perlada en un horno de convección Blue a 140 °C previamente a la alimentación al molino de dispersión.

El recipiente usado en todos estos experimentos tenía una capacidad de trabajo de 4 L y operó a un volumen de trabajo de 2,5 L.

Se ensayaron diferentes aditivos iónicos y no iónicos a diferentes concentraciones.

En un experimento de referencia, se alimentó directamente azufre sólido formado en el molino de dispersión.

20 En otro experimento de referencia, no se usó aditivo.

En un ensayo, se introdujo una corriente de fertilizante sólido adicional en el molino de dispersión de manera concomitante a la urea y el azufre.

En la tabla 5 se proporcionan los parámetros experimentales y la distribución de tamaño de partícula de las dispersiones así obtenidas. Cuando no se menciona, el aditivo usado era lignosulfonato de calcio.

25 En la tabla 5 se muestra que se prefiere la adición de un aditivo para obtener dispersiones de partículas de azufre microencapsuladas finas (experimentos 10 y 11 a 13) y que se prefiere entre los aditivos ensayados, lignosulfonato de calcio. Por otra parte, se muestra (experimento 14) que pueden incorporarse eficazmente otras corrientes de fertilizante, tales como sulfato de amonio, en la dispersión que contiene urea y azufre elemental al tiempo que se mantiene un procedimiento eficiente en materia de energía y un alto nivel de dispersión del azufre.

Tabla 5

Exp. Número	Condiciones: % S en suspensión/Velocidad (Hz)/Tiempo de permanencia (min)		Entrada de energía kWh/mT AE	% en peso de aditivo	SA** % en peso de polvo	% tamiz de paso, abertura en μm *						
	28,1 Hz	1,00 min				33	NA	NA	500	212	150	106
10	10 %	28,1 Hz	1,00 min	33	NA	NA	73,9	58,0	41,8	27,2	18	11,5
11	10 %	29,9 Hz	1,00 min	36,8	0,10 %	NA	100	100	100	100	99,9	99,9
12***	10 %	26,6 Hz	1,00 min	37	0,10 %	NA	94,6	62,3	50,2	39,7	31,3	23,9
13****	10 %	25,3 Hz	1,00 min	28	1,00 %	NA	95,0	86,8	66,2	53,7	36,2	29,5
14	10 %	56,0 Hz	1,00 min	79,7	0,10 %	20 %	100	99,6	99,2	98,4	97,9	96,5

*: Obtenido por el método de tamizado húmedo

** : SA representa sulfato de amonio, un fertilizante que contiene típicamente un 21 % en peso de nitrógeno y un 24 % de azufre.

***: en el experimento 12, Toximul TA5, se usó como aditivo un tensioactivo no iónico de la familia de las seboaminas.

****: en el experimento 13, se usó como aditivo arcilla bentonita.

Se llevaron a cabo ensayos que comparaban la estabilidad de las suspensiones obtenidas cuando no se añadía aditivo (según el experimento 10) y cuando se añadía lignosulfonato de calcio (según el experimento 11) para determinar si podía usarse un tensioactivo iónico para evitar coalescencia y aglomeración de las partículas de azufre en la urea fundida.

- 5 Esos ensayos de estabilidad consistían en el muestreo de aproximadamente 300 ml de las mezclas experimentales después de que se completara el procedimiento del molino de dispersión.

10 Se pusieron las muestras pesadas en un horno a una temperatura entre 125 °C y 140 °C sin agitación, durante una hora, con observaciones al cabo de 5, 10, 15, 30, 45 y 60 minutos. Se dejaron enfriar y solidificar después las muestras de estabilidad previamente a la adición de agua a las muestras para enfriar adicionalmente las mezclas y disolver su contenido de urea. Después se observó y se registró la fase del azufre (continua o dispersada).

Los resultados de los experimentos anteriores muestran que cuando se mezcla azufre fundido en urea fundida sin adición de lignosulfonato de calcio, el azufre se separa casi inmediatamente después de que se ha completado el procedimiento de molienda y se conforma un revestimiento de azufre fundido visible en el fondo de los vasos de precipitados en unos minutos.

- 15 Por otra parte, cuando se usó lignosulfonato de calcio, quedaba azufre como partículas discretas, incluso a altas temperaturas (de 125 °C a 140 °C).

20 En presencia de lignosulfonato de calcio, las mezclas que contenían hasta un 35 % de AE son relativamente estables y no son susceptibles de separarse inmediatamente. Los ensayos en vasos de precipitados requirieron varios minutos antes de que pudiera observarse un sedimento en el fondo. Este sedimento, en las condiciones de urea fundida, está en forma de partículas discretas (sólidas o líquidas) que no coalescen.

Finalmente, el contenido de sólido restante de la mezcla preparada en presencia de lignosulfonato de calcio (después de enfriamiento hasta por debajo del punto de fusión de la urea y el azufre, seguido por lavado con agua) son partículas de azufre discretas finas.

- 25 Estos ensayos confirman que el lignosulfonato de calcio, por microencapsulación, evita la coalescencia de las partículas de azufre micronizadas preparadas a temperaturas por encima del punto de fusión del azufre cuando la temperatura de la mezcla se mantiene por encima del punto de fusión del azufre. Además, el lignosulfonato de calcio evita la aglomeración de las partículas cuando se enfría la mezcla hasta por debajo del punto de fusión de la urea y el azufre y cuando se lava la urea por adición de agua.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la preparación de una emulsión de partículas de azufre elemental, comprendiendo dicho procedimiento las etapas de:
- 5 (a) proporcionar una primera corriente que comprenda fertilizante de urea líquido, en donde la primera corriente tiene una temperatura en el intervalo de 60 °C a 200 °C;
- (b) proporcionar una segunda corriente que comprenda azufre elemental líquido, en donde la segunda corriente tiene una temperatura en el intervalo de 115 °C a 200 °C y
- 10 (c) mezclar la primera corriente y la segunda corriente en un dispositivo de mezcla en presencia de un tensioactivo iónico multifuncional para formar una emulsión que comprenda partículas de azufre elemental que estén recubiertas con una capa del tensioactivo iónico multifuncional y estén dispersadas en el fertilizante, por lo cual se lleve a cabo la mezcla de la primera corriente y la segunda corriente a una temperatura mayor que 120 °C, pero a una temperatura de a lo sumo 150 °C, que mantenga el azufre elemental sustancialmente en forma líquida en el dispositivo de mezcla.
2. Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que la emulsión tal como se obtiene en la etapa (c) se somete a una o más etapas de tratamiento adicionales para obtener un fertilizante de azufre elemental.
- 15 3. Un procedimiento según la reivindicación 2, en donde una o más etapas de tratamiento adicionales comprenden someter la emulsión a un procedimiento de conformación para obtener el fertilizante que contiene azufre elemental.
4. Un procedimiento según la reivindicación 3, en donde el procedimiento de conformación es un procedimiento de granulación, un procedimiento de perlado, un procedimiento de compactación, un procedimiento de conformación de comprimidos o un procedimiento de compresión.
- 20 5. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde el tensioactivo iónico multifuncional comprende un tensioactivo aniónico.
6. Un procedimiento según la reivindicación 5, en donde el tensioactivo aniónico comprende un lignosulfonato.
7. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde el dispositivo de mezcla en la etapa (c) es un mezclador estático o un molino de dispersión, en donde un rotor gira en un estator de ranura.
- 25 8. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en donde la etapa (c) se lleva a cabo en un modo de operación continuo.
9. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en donde el tamaño de partícula y la distribución de tamaño de partícula de las partículas de azufre elemental en la emulsión tal como se obtienen en la etapa (c) están controlados.
- 30 10. Un fertilizante que contiene azufre elemental obtenible por el procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 9.
11. Un fertilizante de urea que contiene azufre elemental y un compuesto de lignina.
- 35 12. Un fertilizante de urea según la reivindicación 11, que contiene adicionalmente componentes de fertilizante tales como: sulfato de azufre, boro, selenio, sodio, cinc, manganeso, hierro, cobre, molibdeno, cobalto, calcio, magnesio y sus combinaciones.

Figura 1

