(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 767 099**

(51) Int. Cl.:
C01F 11/44 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.06.2015** **PCT/EP2015/064065**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **30.12.2015** **WO15197595**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.06.2015** **E 15732589 (5)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.11.2019** **EP 3157871**

(54) Título: **Método para la producción de polvo de nitrato de calcio anhidro**

(30) Prioridad:

23.06.2014 NO 20140795

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
16.06.2020

(73) Titular/es:

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

(72) Inventor/es:

OBRESTAD, TORSTEIN

(74) Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 767 099 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 la producción de polvo de nitrato de calcio anhidro

Campo de la invención

La invención se refiere a un método para la producción de polvo de nitrato de calcio anhidro. El nitrato de calcio se abrevia como NC, y tiene una fórmula estructural de $Ca(NO_3)_2$.

La invención se refiere además a un polvo de nitrato de calcio anhidro, más específicamente producido por el método mencionado anteriormente.

La invención también se refiere al uso de un turbo-secador industrial para producir dicho polvo de nitrato de calcio anhidro.

Antecedentes de la invención

El nitrato de calcio se ha convertido en un producto importante muy utilizado en el campo de los fertilizantes y también para muchas otras aplicaciones técnicas como el tratamiento de aguas residuales, la industria del hormigón, etc.

El nitrato de calcio sólido cristalino se encuentra comúnmente en forma de hidratos como $Ca(NO_3)_2{\cdot}4H_2O$, $Ca(NO_3)_2{\cdot}3H_2O$ y $Ca(NO_3)_2{\cdot}2H_2O$. El $Ca(NO_3)_2{\cdot}4H_2O$ es una sal muy común con un punto de fusión de 42 °C. Contiene 68-69 % en peso de nitrato de calcio y aproximadamente 30 % en peso de agua.

El método tradicional para la producción de nitrato de calcio tetrahidratado [$Ca(NO_3)_2{\cdot}4H_2O$] es mediante la cristalización de una solución con alto contenido de nitrato de calcio que se enfría por debajo del punto de saturación del nitrato de calcio tetrahidratado. A continuación, se filtra la solución tras lo cual se depositan cristales húmedos de nitrato de calcio tetrahidratado en un filtro. Los cristales se retiran del filtro y se secan al vacío a una temperatura inferior a 40 °C.

El nitrato de calcio perlado o granulado está disponible comercialmente. La composición normal de este material es de entre 77 y 80 % en peso de $Ca(NO_3)_2$, entre 6 y 8 % en peso de nitrato de amonio (NA) y entre 14 y 17 % en peso de agua de cristalización. En este caso, la sal NA*5NC*10H_2O, abreviado como 1:5:10, constituye una parte importante.

Los productos de nitrato de calcio perlados o granulados se producen formando partículas (por ejemplo, perlas, gránulos) de una masa fundida de nitrato de calcio, nitrato de amonio y agua. Normalmente, dicha masa fundida tiene un contenido de entre 15 y 18 % en peso de agua y entre 5 y 8 % en peso de nitrato de amonio además del nitrato de calcio. El nitrato de amonio y el agua son necesarios para formar una masa fundida a una temperatura de alrededor de 100 °C y 110 °C. El contenido de nitrato de amonio es necesario para que la masa fundida se solidifique rápidamente. Si se elimina el nitrato de amonio, el proceso de solidificación avanza tan lentamente que no se pueden aplicar los métodos normales de perlado o granulación.

En el documento WO 2004/039722, se describe un método para la producción de productos que contienen nitrato a partir de masas fundidas subenfriadas. Más específicamente, se usa una cinta de enfriamiento para la solidificación de las partículas. Este método se usa entre otros para producir nitrato de calcio en forma de perlas, gránulos o pastillas. Este procedimiento no es aplicable para producir nitrato de calcio puro sin agua de cristalización ya que el punto de fusión del nitrato de calcio anhidro puro es superior a 500 °C.

Sin embargo, para algunas aplicaciones, existe la necesidad de nitrato de calcio anhidro puro, es decir, nitrato de calcio que esté exento de nitrato de amonio o cualquier otra sal y exento de agua cristalina.

En el documento GB 392,531, se divulga un proceso para la preparación de fertilizantes no aglomerantes que contienen nitrato de calcio, en el que las soluciones de nitrato de calcio se evaporan hasta dar una consistencia pastosa arenosa que contiene aproximadamente 90 - 95 % de nitrato de calcio (calculado como nitrato de calcio anhidro), y posteriormente se convierte el producto concentrado sin ninguna concentración sustancial adicional en forma granular por desagregación mecánica a granel a una temperatura sustancialmente superior a la atmosférica del orden de 50 a 100 °C. En el ejemplo 1, una cantidad de nitrato de calcio tetrahidratado se funde en una máquina de amasar adaptada para calentar, donde después esta masa fundida se evapora al vacío hasta un contenido de nitrato de calcio del 94 %, mientras que la temperatura se eleva a 90 °C. La masa fundida, al principio ligeramente líquida, se espesa rápidamente e inmediatamente después se transforma en una masa pastosa arenosa. Esta masa se enfría luego a 80 °C y se puede transformar fácilmente en una forma granular por desagregación mecánica a 80 °C.

Sin embargo, la desventaja del método como se describe en el documento GB 392.531 es que da lugar a depósitos

de sal en el equipo y un producto en polvo y en escamas. Por lo tanto, este método no es adecuado para la producción a gran escala de nitrato de calcio.

El documento CS 151689 B1 se refiere a la producción de soluciones de nitrato de calcio en polvo secadas con aire caliente, teniendo la solución una concentración de 15 a 70 % en peso de nitrato de calcio secado en una corriente de aire caliente con una temperatura de entrada de 130-500 °C y una temperatura de salida de al menos 80 °C.

El documento WO 2007/012951 A1 se refiere a un método para producir nitrato de calcio anhidro, nitrato de magnesio anhidro o una mezcla de los mismos, que incluye proporcionar una solución de nitrato de calcio, nitrato de magnesio o una mezcla de los mismos, y eliminar agua del mismo en un secador de combustión por pulsos de trabajo por lotes.

Una desventaja de los métodos del documento CS 151689 B1 y WO 2007/012951 A1 es que el polvo de nitrato de calcio producido puede ser demasiado húmedo/grande o demasiado seco/polvoriento.

El documento GB420793 divulga un proceso para preparar nitrato de calcio anhidro colocando una solución de nitrato de calcio directamente en contacto con gases calientes que tienen una temperatura de hasta 1000 °C.

El objetivo de la presente invención es formar un nitrato de calcio anhidro que tenga concentraciones de CN de altas a muy altas (también denominadas nitrato de calcio anhidro “puro”), que se pueda mezclar con otros sistemas en polvo, evitando así la segregación. Un objetivo adicional de la presente invención es formar un polvo de nitrato de calcio anhidro con un tamaño de partícula objetivo determinado entre 0,05 y 1,5 mm, un contenido de agua preferido entre 0,1 y 8 % en peso y un contenido de nitrato de calcio entre 92 y 99,9 % en peso. Un objetivo adicional de la presente invención es formar un polvo de nitrato de calcio en el que el contenido de humedad esté dentro de un valor adecuado para la manipulación. Un objetivo adicional de la presente invención es proporcionar un método para producir polvo de nitrato de calcio en el que se evite la obstrucción de partículas durante el proceso. Un objetivo adicional de la presente invención es proporcionar un nitrato de calcio anhidro altamente concentrado que pueda disolverse rápidamente.

Sumario de la invención

Según un primer aspecto de la presente invención, se proporciona un método para producir un polvo de nitrato de calcio anhidro como se define en la reivindicación 1.

Se usa generalmente un turbo-secador industrial para reducir el contenido de humedad de varios tipos de desechos forestales como el bagazo, la fibra de coco, el yute, la médula y otros. Por ejemplo, se puede usar un turbo-secador (también llamado turbo-concentrador) como se describe en la patente europea EP 0749772 y fabricado por la empresa VOMM Impianti e Processi, Rozzano (MI). Esta máquina comprende básicamente un cuerpo tubular cilíndrico (también llamado tambor), que tiene un eje horizontal y está cerrado en los extremos opuestos. Estos extremos están provistos de aberturas para la introducción de una mezcla líquida a tratar y una corriente de aire seco que se desplaza en la misma dirección. Además, una camisa de calentamiento para calentar la pared interna del cuerpo tubular a una temperatura predeterminada, y un rotor de cuchillas giratorio soportado en el cuerpo tubular cilíndrico. La velocidad circunferencial del rotor de palas varía entre 30 y 50 m/s.

En un método ventajoso de acuerdo la invención, la etapa de secado se realiza a una temperatura de entre 240 y 280 °C.

Para evitar el riesgo de cristalización y no gastar demasiada energía para evaporar el agua, en un método favorable de acuerdo con la invención, la solución de nitrato de calcio tiene un contenido de agua de entre 45 y 50 % en peso y un contenido de nitrato de calcio de entre 55 y 50 % en peso.

En un método preferido de acuerdo con la invención, el polvo de nitrato de calcio anhidro tiene un contenido de nitrato de calcio de entre 96 y 99,9 % en peso y un contenido de agua de entre 0,1 y 4 % en peso, y lo más preferiblemente un contenido de nitrato de calcio de entre 95 y 99,9 % en peso y un contenido de agua entre 0,1 y 5 % en peso.

En un método preferido de acuerdo con la invención, el polvo de nitrato de calcio anhidro tiene un tamaño de partícula entre 0,1 y 1 mm, y lo más preferiblemente entre 0,08 y 1 mm.

Para obtener un polvo de nitrato de calcio “puro” anhidro, en un método preferido de acuerdo con la invención, la solución de nitrato de calcio se purifica antes de someterse a la etapa de secado, por ejemplo, por filtración.

De acuerdo con un aspecto adicional de la invención, se proporciona polvo de nitrato de calcio anhidro que tiene

- un contenido de nitrato de calcio entre 92 % en peso y 99,9 % en peso;
- un contenido de agua de entre 0,1 % en peso y 8 % en peso; y

y que tiene un tamaño de partícula de entre 0,05 y 1,5 mm.
en el que el contenido de nitrato de calcio y el contenido de agua suman 100 % en peso.

Más específicamente, el nitrato de calcio anhidro de acuerdo con la invención se produce mediante un método de acuerdo con la invención como se describe anteriormente.

De acuerdo con un aspecto final de la presente invención, el uso de un turbo-secador industrial para producir polvo de nitrato de calcio anhidro que tiene

- un contenido de nitrato de calcio de entre 92 % en peso y 99,9 % en peso;
- un contenido de agua de entre 0,1 % en peso y 8 % en peso; y
- un tamaño de partícula de entre 0,05 y 1,5 mm;

a partir de una solución de nitrato de calcio que tiene un contenido de agua de entre 70 y 15 % en peso y un contenido de nitrato de calcio de entre 30 y 85 % en peso.

Más preferiblemente, este uso implementa el método que usa un turbo-secador industrial de acuerdo con la invención como se describió anteriormente.

Descripción detallada de la invención

La presente invención se refiere a un método para producir polvo de nitrato de calcio anhidro sometiendo una solución de nitrato de calcio a una etapa de secado que se realiza en un turbo-secador industrial que es un proceso operativo continuo. Para obtener un producto final puro, la solución de nitrato de calcio se purifica preferiblemente por filtración.

El turbo-secador industrial consiste en un tambor horizontal con paredes calefactoras. Preferiblemente, se usa aceite como medio de calentamiento. En la dirección longitudinal del tambor, se ha montado un eje giratorio con cuchillas. Las cuchillas se extienden solo 5 mm desde la pared del tambor. Durante la operación, el eje gira a alta velocidad y crea una fuerte turbulencia. Al variar el ángulo de las cuchillas, se puede variar el tiempo de retención del material en el tambor. La solución líquida de nitrato de calcio se alimenta al tambor con aire caliente, y el polvo de nitrato de calcio anhidro se extrae de la corriente de aire que sale del tambor utilizando un ciclón.

La temperatura aplicada en el secador industrial está entre 200 y 300 °C, y preferiblemente entre 240 y 280 °C.

La solución inicial de nitrato de calcio tiene un contenido de agua de entre 15 y 70 % en peso y un contenido de nitrato de calcio de entre 30 y 85 % en peso, y más preferiblemente un contenido de agua de entre 45 y 50 % en peso y un contenido de nitrato de calcio de entre 55 y 50 % en peso, y lo más preferiblemente aproximadamente 50 % en peso y un contenido de nitrato de calcio de aproximadamente 50 % en peso.

El sometimiento de esta solución de nitrato de calcio a un turbo-secador como se ha divulgado anteriormente, permite una eliminación casi completa del nitrato de calcio disuelto en la solución de nitrato de calcio, dando como resultado un polvo de nitrato de calcio anhidro que tiene

- un contenido de nitrato de calcio de entre 92 y 99,9 % en peso;
- un contenido de agua de entre 0,1 y 8 % en peso; y
- un tamaño de partícula de entre 0,05 y 1,5 mm.

El polvo de nitrato de calcio anhidro obtenido tiene más preferiblemente un contenido de nitrato de calcio de entre 96 y 99,9 % en peso y un contenido de agua de entre 0,1 y 4 % en peso, y lo más preferiblemente un contenido de nitrato de calcio de entre 95 y 99,9 % en peso y un contenido de agua de entre 0,1 y 5 % en peso.

Para medir el tamaño de partícula, la muestra se puede segregar por tamaño de partícula. En la segregación de partículas, los sólidos en partículas tienden a segregarse en virtud de las diferencias en el tamaño, y también de las propiedades físicas, como el volumen, la densidad, la forma y otras propiedades de las partículas de las que están compuestos. En el presente ejemplo, las partículas obtenidas se segregaron en un agitador de tamiz usando una pila de tamices de malla de alambre tejido que tienen tamaños de malla de 2 mm, 1,5 mm, 1 mm, 0,5 mm, 0,1 mm y 0,05 mm, respectivamente. Se pueden usar tamices adicionales para obtener una segregación adicional.

El polvo de nitrato de calcio anhidro más preferiblemente tiene un tamaño de partícula entre 0,1 y 1 mm, y lo más preferiblemente entre 0,08 y 1 mm.

Ejemplo

Se bombearon 2000 litros de una solución purificada de nitrato de calcio con un contenido de agua y un contenido

de nitrato de calcio del 50 % en peso, por ejemplo, una solución purificada Nutriox®, comercializada por Yara, con una densidad de 1,482 kg a 22 °C y un pH de 6,0 en un turbo-secador piloto comercializado por la firma italiana VOMM. La velocidad de alimentación del tambor de este turbo-secador fue de entre 70 y 80 litros por hora. Al aplicar una temperatura de aproximadamente 270 °C al turbo-secador VOMM, se obtuvo un polvo de nitrato de calcio anhidro a una velocidad de 35 a 40 kg por hora. El polvo de nitrato de calcio anhidro obtenido se recogió y analizó. Los resultados de este análisis se pueden encontrar en la Tabla 1 a continuación.

Tabla 1: Resultados del análisis del nitrato de calcio producido por el turbo-secador VOMM

Velocidad de alimentación del tambor del turbo-secador VOMM (litro / hora)	Temperatura de la pared del tambor del turbo-secador VOMM (°C)	Composición del producto obtenido	Solución de pH 10 %	Apariencia producto obtenido	Tamaño de partícula (mm)
70	270	1,7 % en peso de H_2O 98,2 % en peso de $Ca(NO_3)_2$	9,0	Polvo blanco seco	0,5-1,5
80	270	2,5 % en peso de H_2O 97,4 % en peso de $Ca(NO_3)_2$	9,1	Polvo blanco seco	0,5-1,5

El polvo de nitrato de calcio anhidro obtenido tiene un contenido de calcio del 23,5 al 24 % en peso de calcio y alrededor del 16,5 % en peso de nitrógeno.

La difracción de rayos X del polvo de nitrato de calcio obtenido muestra que el polvo consiste principalmente en $Ca(NO_3)_2$ seco puro detectándose trazas de $Ca(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ y $Ca(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$. No CaO y $Ca(OH)_2$. Sin embargo, es probable que se hayan formado algunas ppm de estos últimos componentes, siendo responsables del aumento del pH.

El polvo de nitrato de calcio anhidro obtenido se disuelve rápidamente en agua y forma una solución transparente de hasta 10-15 % en peso de nitrato de calcio. Al aumentar aún más el nitrato de calcio en la solución, la solución de nitrato de calcio se vuelve débilmente turbia, probablemente debido a la presencia de algunas ppm de CaO y $Ca(OH)_2$.

Para almacenar el polvo de nitrato de calcio anhidro de acuerdo con la invención durante un período más largo de al menos un año, este polvo de nitrato de calcio anhidro debe almacenarse en bolsas bien selladas y herméticas al vapor. El polvo de nitrato de calcio anhidro de acuerdo con la invención también se puede compactar en gránulos usando varias máquinas de compactación.

REIVINDICACIONES

1. Un método para producir un polvo anhidro, en donde el método comprende la etapa de someter una solución de nitrato de calcio, que tiene un contenido de agua de entre el 70 y el 15 % en peso de agua y un contenido de nitrato de calcio de entre el 30 y el 85 % en peso, a una etapa de secado, **CARACTERIZADO POR QUE** se somete la solución de nitrato de calcio a una etapa de secado, realizada a una temperatura de entre 200 y 300 °C, en un turbo-secador industrial, en donde el turbo-secador industrial comprende un tambor, que tiene un eje horizontal, y que está cerrado en los extremos opuestos, que están provistos de aberturas para la introducción de la solución, y una corriente de aire seco, que se desplaza en la misma dirección, y además comprende una camisa de calentamiento para calentar la pared interna del cuerpo tubular a una temperatura predeterminada, y un rotor de paletas giratorio soportado en el tambor,
en donde la etapa de secado produce el polvo de nitrato de calcio anhidro, que tiene:

- un contenido de nitrato de calcio de entre el 92 y el 99,9 % en peso;
- un contenido de agua de entre el 0,1 y el 8 % en peso; y
- un tamaño de partícula de entre 0,05 y 1,5 mm.

2. El método de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** la etapa de secado se realiza a una temperatura de entre 240 y 280 °C.

3. El método de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado por que** la solución de nitrato de calcio tiene un contenido de agua de entre el 45 y el 50 % en peso, y un contenido de nitrato de calcio de entre el 55 y el 50 % en peso.

4. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la etapa de secado produce polvo de nitrato de calcio anhidro, que tiene un contenido de nitrato de calcio de entre el 95 y el 99,9 % en peso, y un contenido de agua de entre el 0,1 y el 5 % en peso.

5. El método de acuerdo con la reivindicación 4, en el que el polvo de nitrato de calcio anhidro producido tiene un contenido de nitrato de calcio de entre el 96 y el 99,9 % en peso, y un contenido de agua de entre el 0,1 y el 4 % en peso.

6. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que la etapa de secado produce polvo de nitrato de calcio anhidro, que tiene un tamaño de partícula de entre 0,1 y 1 mm.

7. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que la etapa de secado produce polvo de nitrato de calcio anhidro, que tiene un tamaño de partícula de entre 0,08 y 1 mm.

8. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que se purifica la solución de nitrato de calcio antes de someterla a la etapa de secado.

9. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el nitrato de calcio anhidro producido en la etapa de secado tiene un contenido de nitrato de calcio y un contenido de agua que suman el 100 % en peso.

10. Nitrato de calcio anhidro **CARACTERIZADO POR QUE** se produce mediante un método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en donde el contenido de nitrato de calcio y el contenido de agua suman el 100 % en peso.

11. Uso de un turbo-secador industrial, que comprende un tambor, que tiene un eje horizontal, y que está cerrado en los extremos opuestos, que están provistos de aberturas para la introducción de la solución, y una corriente de aire seco, que se desplaza en la misma dirección, y que además comprende una camisa de calentamiento para calentar la pared interna del cuerpo tubular a una temperatura predeterminada, y un rotor de cuchillas giratorio soportado en el tambor, para producir polvo de nitrato de calcio anhidro, que tiene:

- un contenido de nitrato de calcio de entre el 92 % en peso y el 99,9 % en peso;
- un contenido de agua de entre el 0,1 % en peso y el 8 % en peso; y
- un tamaño de partícula de entre 0,05 y 1,5 mm;

a partir de una solución de nitrato de calcio, que tiene un contenido de agua de entre el 70 y el 15 % en peso, y un contenido de nitrato de calcio de entre el 30 y el 85 % en peso, que se somete a una etapa de secado en el turbo-secador industrial a una temperatura de entre 200 y 300 °C.

12. Uso de acuerdo con la reivindicación 11, que implementa el método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9.