

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 975 736**

51 Int. Cl.:

C05C 1/00 (2006.01)

C05C 1/02 (2006.01)

C05D 9/02 (2006.01)

C05G 3/50 (2010.01)

C05G 5/23 (2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **02.09.2016 PCT/EP2016/070770**

87 Fecha y número de publicación internacional: **09.03.2017 WO17037262**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.09.2016 E 16763489 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.03.2024 EP 3344594**

54 Título: **Fertilizante a base de nitrato de amonio y urea**

30 Prioridad:

04.09.2015 EP 15183961

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
12.07.2024

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**GARCIA MARTINEZ, RAFAEL, ALBERTO y
ALLAIS, CYRILLE, PAUL**

74 Agente/Representante:

SÁNCHEZ SILVA, Jesús Eladio

ES 2 975 736 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

Fertilizante a base de nitrato de amonio y urea

5 Descripción

Campo de la invención

10 La presente invención proporciona un fertilizante de nitrato de urea-amonio enriquecido con azufre y un proceso para preparar dicho fertilizante.

Antecedentes de la invención

15 Una solución de urea y nitrato de amonio en agua (conocida como UAN) se usa comúnmente como fertilizante, suministrando nitrógeno a las plantas. La solución se puede preparar mezclando urea (como un sólido o solución) con nitrato de amonio (como un sólido o solución) y agua de proceso. El pH del producto puede ajustarse mediante la adición de ácido nítrico o amoniaco, y se puede añadir un inhibidor de corrosión. Muchos suelos también requieren azufre como nutriente vegetal.

20 El documento CA 811080 propone preparar suspensiones estables de azufre finamente dividido en una solución acuosa concentrada de urea y nitrato de amonio, utilizando una arcilla tal como atapulgita como estabilizador, aplicando cizallamiento a una mezcla pregelificada de arcilla, urea, nitrato de amonio y agua, y posteriormente añadiendo el azufre finamente dividido. La cantidad de azufre finamente dividido, por ejemplo, con 98 % de partículas capaces de pasar a través de una malla de 100 (que es aproximadamente de 150 micrómetros), en la suspensión es variable y varía entre aproximadamente el 10 % y aproximadamente el 50 % en peso, preferiblemente entre aproximadamente el 15 % y aproximadamente el 30 % en peso. El documento US 3519413 también parece preparar suspensiones estables de fertilizantes, que en una combinación pueden ser fertilizantes UAN. El documento US 3519413 describe que las partículas finamente divididas en el contexto de un fertilizante para su aplicación al suelo son particularmente partículas con un 90 % de los sólidos siendo de un tamaño por encima de 0,1 mm, que es de aproximadamente 100 micrómetros.

35 El documento US 5082487 describe soluciones de sulfato de amonio, nitrato de amonio y urea, que pueden usarse para suministrar tanto nitrógeno como azufre a las plantas. Las soluciones comprenden al menos aproximadamente el 12,5 por ciento en peso de sulfato de amonio (que es equivalente a al menos aproximadamente el 3 por ciento en peso de azufre elemental). Dicha solución de fertilizante proporciona una forma soluble de azufre y esto puede lixiviarse cuando se aplica al suelo. Un medio alternativo para aplicar azufre es suministrar una mezcla de UAN con tiosulfato de amonio. El tiosulfato de amonio es un producto relativamente costoso.

40 Los presentes inventores han buscado proporcionar un fertilizante alternativo que pueda proporcionar nitrógeno y azufre al suelo, y que evite algunos de los problemas de los fertilizantes conocidos.

45 Los presentes inventores también han buscado proporcionar un uso para soluciones acuosas débiles de urea y amoniaco (conocido como licor de depuración) que se producen como producto residual del proceso de fabricación de urea. Las corrientes se producen como un subproducto de los procesos de tratamiento de gas que se emplean para reducir el polvo. El licor de depuración puede comprender adicionalmente sales tales como sulfato de amonio o nitrato si también se controlan las emisiones de amoniaco. El tratamiento de las corrientes de licor de depuración es costoso e implica la evaporación del agua de tales corrientes o la producción de soluciones de UAN. Sería ventajoso diseñar un proceso en el que los licores de depuración sean una materia prima útil.

50 Resumen de la invención

Por consiguiente, la presente invención proporciona un fertilizante en donde las partículas de azufre elemental se dispersan dentro de una solución de urea y nitrato de amonio en agua, y que comprende urea en una cantidad en el intervalo desde el 26 hasta el 34 % en peso; nitrato de amonio en una cantidad desde el 34 hasta el 45 % en peso; azufre elemental en una cantidad en el intervalo desde el 1 hasta el 15 % en peso; y un estabilizador en una cantidad en el intervalo desde el 0,1 hasta el 15 % en peso, en donde el estabilizador es un tensioactivo aniónico. Los inventores han descubierto que el azufre elemental puede combinarse de forma ventajosa con una solución de urea y nitrato de amonio en agua, proporcionando de este modo un fertilizante que suministra nitrógeno y azufre y en donde el azufre está en una forma de liberación lenta que se suministra gradualmente al suelo a medida que las partículas de azufre elemental se oxidan a sulfato.

La invención además proporciona un proceso para preparar un fertilizante en donde las partículas de azufre elemental se dispersan dentro de una solución de urea y nitrato de amonio en agua, que comprende las etapas de:

65 (i) preparar una dispersión de partículas de azufre elemental en urea, y

(ii) mezclar la dispersión de partículas de azufre elemental en urea con una solución acuosa de nitrato de amonio y/o ácido nítrico, y opcionalmente con amoniaco,

en donde se añade un tensioactivo aniónico en la etapa (i) y la etapa (ii).

Los inventores han descubierto que los licores de depuración pueden usarse ventajosamente como materias primas en los procesos de la presente invención.

Descripción detallada de la invención

La presente invención proporciona un fertilizante en donde las partículas de azufre elemental se dispersan dentro de una solución de urea y nitrato de amonio en agua.

Preferiblemente, el fertilizante tiene un contenido total de nitrógeno que oscila entre el 24 % y el 31 % en peso, basándose en el peso total del fertilizante. En una realización preferida, la cantidad relativa de urea con respecto a nitrato de amonio permanece constante y por cada cuatro unidades de nitrato de amonio presentes, hay tres unidades de urea presentes. El contenido de nitrato de amonio oscila entre el 34 % en peso y el 45 % en peso, basándose en el peso del fertilizante. El contenido de urea oscila entre el 26 % en peso y el 34 % en peso, basándose en el peso del fertilizante. El contenido de azufre elemental oscila entre el 1 % en peso y el 15 % en peso, preferiblemente entre el 3 y el 10 % en peso, basándose en el peso del fertilizante.

Las partículas de azufre elemental tienen adecuadamente un tamaño de partícula promedio en el intervalo de desde 5 hasta 20 micrómetros.

El fertilizante comprende además un estabilizador. La función del estabilizador es mantener una dispersión estable, asegurando que las partículas de azufre elemental dispersas permanezcan suspendidas en toda la dispersión y evitando que se sedimenten. El estabilizador es un tensioactivo aniónico, tal como tensioactivos derivados de la lignina

El estabilizador se añade en una cantidad desde el 0,1 hasta el 15 % en peso basándose en el peso total del fertilizante.

Más adecuadamente un fertilizante de la presente invención comprende:

del 26 al 34 % en peso de urea;

del 34 al 45 % en peso de nitrato de amonio;

del 1 al 15 % en peso de azufre elemental, preferiblemente de 3 a 10;

del 0,1 al 15 % en peso de estabilizador, preferiblemente del 1 al 5 % en peso, con máxima preferencia del 1 al 3 % en peso; y

suficiente agua para proporcionar una solución de los componentes de urea y nitrato de amonio. Por supuesto, no debe ser más del 100 % en peso de componentes en total. Todos los porcentajes se dan basándose en el peso del fertilizante total.

A lo largo de la descripción y las reivindicaciones de esta especificación, las palabras “comprende” y “contiene” y las variaciones de las palabras, por ejemplo “que comprende” y “comprende”, significan “incluyendo pero sin limitarse a”, y no excluyen otras fracciones, aditivos, componentes, enteros o pasos.

Se describe en el presente documento un proceso para preparar un fertilizante en donde las partículas de azufre elemental se dispersan dentro de una solución de urea y nitrato de amonio en agua que comprende las etapas de:

(a) moler en húmedo de azufre elemental o líquido, en donde moler en húmedo tiene lugar opcionalmente en presencia de una solución acuosa que comprende urea y/o nitrato de amonio, para proporcionar una dispersión; y

(b) opcionalmente añadir urea y/o nitrato de amonio a la dispersión.

La molienda en húmedo tiene lugar convenientemente en un molino de dispersión. Preferiblemente, el molino de dispersión tiene un rotor que gira dentro de un estator ranurado. El azufre elemental y el agua son atraídos por la rotación del rotor al conjunto rotor/estator, y son acelerados y expulsados radialmente a través de las aberturas en el estator ranurado. Con cada paso a través del conjunto rotor/estator, el azufre elemental se somete a una combinación de cizallamiento mecánica e hidráulica de manera que las partículas de azufre elemental sólido se reducen en tamaño o, en el caso del azufre elemental líquido, se dispersan formando una dispersión que se cree que está compuesta por pequeñas gotas individuales dentro de la fase continua de urea.

Un molino de dispersión preferido tiene un rotor ranurado dentro de un estator ranurado. Cuando el rotor y las ranuras del estator entran en alineación, el azufre elemental se expulsa de las ranuras del rotor a las ranuras del estator. Los molinos de dispersión adecuados se describen en el documento US5522553 y están disponibles en Kady International, EE.UU.

5 El azufre en la etapa (a) puede ser azufre elemental sólido o líquido, pero preferiblemente se añade como azufre sólido porque esto evita tener que mantener el azufre a una temperatura alta (el azufre es líquido por encima de 120 °C). El azufre se añade preferiblemente como gránulos, por ejemplo, gránulos rotoformados de tamaño promedio de desde 3 hasta 4 mm.

10 El azufre elemental utilizado puede obtenerse de cualquier fuente adecuada. El azufre elemental utilizado puede ser azufre químico de alta pureza (>99,9 % de S) como se obtuvo del proceso de Claus. Sin embargo, el proceso de la presente invención puede usar azufre elemental de pureza significativamente menor que esto.

15 La molienda húmeda tiene lugar opcionalmente en presencia de una solución acuosa que comprende urea y/o nitrato de amonio, pero alternativamente puede tener lugar en agua. En la etapa (b), la urea y/o el nitrato de amonio se añaden opcionalmente a la dispersión. En una primera realización preferida de este proceso, la molienda en húmedo tiene lugar en presencia de una solución que comprende urea y nitrato de amonio, y no es necesario añadir urea o nitrato de amonio en la etapa (b) (aunque esto puede realizarse si la persona experta desea ajustar las proporciones de componentes). En una segunda realización del proceso, la molienda en húmedo tiene lugar en presencia de una solución que comprende urea, y se añade nitrato de amonio a la dispersión en la etapa (b). En una tercera realización del proceso, la molienda en húmedo tiene lugar en presencia de una solución que comprende nitrato de amonio, y la urea se añade a la dispersión en la etapa (b). En una cuarta realización del proceso, la molienda en húmedo tiene lugar en presencia de agua, y la urea y el nitrato de amonio se añaden a la dispersión en la etapa (b).

25 En la primera realización preferida de este proceso, en donde la molienda en húmedo tiene lugar en presencia de una solución que comprende urea y nitrato de amonio, la solución puede ser una solución de UAN comercial que tiene un contenido de nitrógeno que oscila entre el 28 % y el 32 % o puede ser una solución que tiene diferentes proporciones de urea y nitrato de amonio.

30 La molienda en húmedo puede tener lugar ventajosamente en un licor de depuración producido como parte de un proceso de fabricación de urea. Este es un uso valioso de una corriente que de otro modo puede tener que tratarse como una corriente de desecho.

35 La entrada de energía durante la molienda se puede expresar como potencia por volumen o masa de azufre procesado, por ejemplo, kWh/m³ de azufre procesado o kWh/ton de azufre procesado. La entrada de energía afecta el tamaño de las partículas de azufre molido en la dispersión resultante, por lo que se elige según el tamaño de partícula requerido. La entrada de energía más alta generalmente proporciona tamaños de partícula más pequeños. Para un molino particular, se puede lograr una entrada de energía más alta reduciendo la cantidad de azufre que se muele. Preferiblemente, la entrada de energía es de 10 (preferiblemente superior a 20) a 1000 kWh/ton de azufre procesado, más preferiblemente de 50 a 100 kWh/ton de azufre procesado, incluso más preferiblemente de 65 a 85 kWh/ton de azufre procesado. Parte de esta mayor energía se transferirá a la dispersión formada en la etapa (a) como energía térmica, aumentando así la temperatura de la misma. Dicho aumento de temperatura puede controlarse usando un intercambiador de calor adecuado (posiblemente incorporado en el molino de dispersión). Las temperaturas preferidas para la molienda en húmedo están entre 0 y 120 °C, más preferiblemente entre 15 y 80 °C.

Se pueden añadir componentes adicionales tales como estabilizantes en la etapa (a), en la etapa (b), o en ambas etapas (a) y (b).

50 La presente invención también proporciona un proceso para preparar un fertilizante en donde las partículas de azufre elemental se dispersan dentro de una solución de urea y nitrato de amonio en agua, que comprende las etapas de:

(i) preparar, preferiblemente, pero no necesariamente, mediante molienda en húmedo, una dispersión de partículas de azufre elemental en urea, y

55 (ii) mezclar la dispersión de partículas de azufre elemental en urea con una solución acuosa de nitrato de amonio y/o ácido nítrico, y opcionalmente con amoniaco, en donde se añade un tensioactivo aniónico en la etapa (i) y la etapa (ii).

60 La dispersión de partículas de azufre elemental en urea preparada en la etapa (i) tiene adecuadamente desde 1 unidad (peso) de urea por unidad (peso) de azufre hasta 32 unidades (peso) de urea por unidad (peso) de azufre.

65 El azufre elemental utilizado en la etapa (i) puede obtenerse de cualquier fuente adecuada. El azufre elemental utilizado puede ser azufre químico de alta pureza (>99,9 % de S) como se obtuvo del proceso de Claus. Sin embargo, el proceso de la presente invención puede usar azufre elemental de pureza significativamente menor que esto.

La urea usada en cualquier proceso de la invención, pero particularmente en la etapa (i) puede ser urea pura. También puede ser urea obtenida directamente de un proceso para preparar urea (por ejemplo, una masa fundida o solución tomada directamente del bucle de síntesis en una instalación de producción de urea, o incluso una corriente de descarga de baja pureza de una instalación de producción de urea). La urea puede contener una cantidad significativa de amoníaco libre.

En una primera realización de este proceso, la etapa (i) se logra mediante un proceso en donde una corriente de urea líquida se mezcla con una corriente de azufre elemental líquido para formar una emulsión que comprende partículas de azufre elemental que se dispersan en la urea. La molienda en húmedo es un proceso preferido para lograr una dispersión, pero también se pueden usar otras técnicas de dispersión. El mezclado puede tener lugar adecuadamente en un molino de dispersión en el que un rotor gira dentro de un estator ranurado, o en un mezclador estático. Preferiblemente, el dispositivo de mezclado es un molino de dispersión sustancialmente como se describió anteriormente. Se aplica una temperatura que mantiene el azufre elemental sustancialmente en forma líquida en el dispositivo de mezcla.

Ejemplos de tales procesos se describen en el documento WO2014009326. Una corriente de urea líquida se mezcla con una corriente de azufre elemental líquido en presencia de un tensioactivo aniónico para formar una emulsión que comprende partículas de azufre elemental que se recubren con una capa del tensioactivo aniónico y se dispersan en la urea. El tensioactivo aniónico comprende preferiblemente un material derivado de la familia de productos químicos de lignina, tal como un lignosulfonato. El tensioactivo aniónico puede añadirse a la urea antes de que el azufre elemental se mezcle con la urea, o el tensioactivo aniónico puede añadirse al azufre elemental, o el tensioactivo aniónico puede añadirse como una corriente separada.

En una segunda realización de este proceso, la etapa (i) se logra mediante un proceso sustancialmente como se describe en el documento WO2015104286. La urea y el azufre se suministran a un molino de dispersión en donde un rotor gira dentro de un estator ranurado, proporcionando así una dispersión de urea fundida y azufre fundido. El azufre sólido, la urea sólida y/o el azufre-azufre sólido se suministran al molino de dispersión. La urea sólida, azufre sólido y/o urea-azufre sólida se extraen por la rotación del rotor en el conjunto rotor/estator, y se aceleran y expulsan radialmente a través de las aberturas en el estator ranurado. Con cada paso a través del conjunto rotor/estator, el sólido se somete a una combinación de cizallamiento mecánico e hidráulico de tal manera que las partículas de urea sólida, azufre sólido o urea-azufre sólida se reducen en tamaño. La urea sólida, azufre sólido o urea-azufre sólida también se somete a calentamiento y se fundirá. Puede suministrarse energía adicional al molino de dispersión, por ejemplo, el molino está encamisado y se hace pasar un fluido a través de la camisa para calentar el molino, o se aplica calentamiento eléctrico al molino. Preferiblemente, la temperatura en el molino de dispersión es de desde 50 hasta 150 °C, más preferiblemente de desde 130 hasta 145 °C, y lo más preferiblemente de desde 135 hasta 140 °C. Preferiblemente, la entrada de energía preferida para el molino es de desde 1 hasta 100 kWh/tonelada de producto. Un molino de dispersión preferido tiene un rotor ranurado dentro de un estator ranurado. Se pueden suministrar uno o más tensioactivos al molino de dispersión. Los tensioactivos son tensioactivos aniónicos tales como un lignosulfonato.

En una alternativa a la segunda realización de este proceso, la etapa (i) se logra mediante un proceso en donde la urea y el azufre se suministran a un mezclador estático, proporcionando así una dispersión de urea fundida y azufre fundido.

En la etapa (ii), la dispersión de partículas de azufre elemental en urea se mezcla con una solución acuosa de nitrato de amonio y/o ácido nítrico, y opcionalmente con amoníaco. En una primera realización de la etapa (ii), la dispersión de partículas de azufre elemental en urea se mezcla con una solución acuosa de nitrato de amonio. Esto tiene lugar adecuadamente en un tanque. En una segunda realización de la etapa (ii), la dispersión de partículas de azufre elemental en urea se mezcla con una solución acuosa de urea y nitrato de amonio (una solución de UAN). Esto tiene lugar adecuadamente en un tanque. En una tercera realización de la etapa (ii), la dispersión de partículas de azufre elemental en urea se mezcla con una solución acuosa de ácido nítrico y opcionalmente con amoníaco. El amoníaco no se requiere si la urea contiene cantidades significativas de amoníaco libre. El ácido nítrico reaccionará con el amoníaco para proporcionar nitrato de amonio. Esto tiene lugar preferiblemente en un mezclador estático.

En una realización preferida de la invención, en la etapa (ii) se puede mezclar un licor de depuración con la dispersión de partículas de azufre elemental en urea.

Pueden añadirse componentes adicionales tales como estabilizantes en la etapa (i), en la etapa (ii), o en ambas etapas (i) y (ii).

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un fertilizante en donde las partículas de azufre elemental se dispersan dentro de una solución de urea y nitrato de amonio en agua, y que comprende urea en una cantidad en el intervalo desde el 26 hasta el 34 % en peso; nitrato de amonio en una cantidad desde el 34 hasta el 45 % en peso; azufre elemental en una cantidad en el intervalo desde el 1 hasta el 15 % en peso; y un estabilizador en una cantidad en el intervalo desde el 0,1 hasta el 15 % en peso, en donde el estabilizador es un tensioactivo aniónico.
- 10 2. Un fertilizante según la reivindicación 1, en donde las partículas de azufre elemental tienen un tamaño de partícula promedio en el intervalo desde 5 hasta 20 micrómetros.
3. Un proceso para preparar un fertilizante según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, que comprende las etapas de:
 - 15 (i) preparar una dispersión de partículas de azufre elemental en urea, y
 - (ii) mezclar la dispersión de partículas de azufre elemental en urea con una solución acuosa de nitrato de amonio y/o ácido nítrico, y opcionalmente con amoniaco, en donde se añade un tensioactivo aniónico en la etapa (i) y la etapa (ii).
- 20 4. Un proceso según la reivindicación 3, en donde en la etapa (i) la dispersión de partículas de azufre elemental en urea se prepara mediante un proceso en donde una corriente de urea líquida se mezcla con una corriente de azufre elemental líquido para formar una emulsión que comprende partículas de azufre elemental que se dispersan en la urea.
- 25 5. Un proceso según la reivindicación 4, en donde la corriente de urea líquida se mezcla con la corriente de azufre elemental líquido en presencia del tensioactivo aniónico para formar una emulsión que comprende partículas de azufre elemental que se recubren con una capa del tensioactivo aniónico y se dispersan en la urea.
- 30 6. Un proceso según la reivindicación 3, en donde en la etapa (i) se suministran urea y azufre a un molino de dispersión en donde un rotor gira dentro de un estator ranurado o urea y el azufre se suministra a un mezclador estático, proporcionando así una dispersión de urea fundida y azufre fundido.
- 35 7. Un proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 3 a 6, en donde en la etapa (ii), la dispersión de partículas de azufre elemental en urea se mezcla con una solución acuosa de nitrato de amonio.
8. Un proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 3 a 6, en donde en la etapa (ii), la dispersión de partículas de azufre elemental en urea se mezcla con una solución acuosa de urea y nitrato de amonio.
- 40 9. Un proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 3 a 6, en donde en la etapa (ii), la dispersión de partículas de azufre elemental en urea se mezcla con una solución acuosa de ácido nítrico y opcionalmente con amoniaco.