

22 JUN 1973

416196

Int. Cl.ª: C05C//B01J

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una

PATENTE DE INTRODUCCION

SOLICITANTE: UNIÃO FABRIL DO AZOTO, S.A.R.L.

RESIDENCIA: Rua Rosa Araújo nº 2-5º, Lisboa 2

Portugal.

ENUNCIADO: MEJORAS INTRODUCIDAS EN UN PROCEDIMIENTO PARA REDUCIR EL CONTENIDO DE NITRATO DE CALCIO EN ABONOS NITROAMONIACALES COMPUESTOS.

Prioridad: Patente n.º del



416196

22 JUN 1973

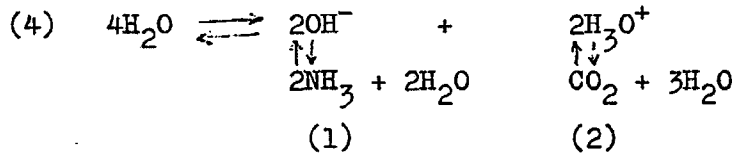
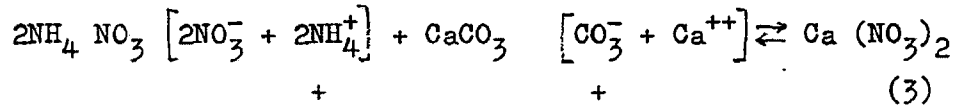
1

Este invento se refiere a la adición de sulfato de amonio a la mezcla de nitrato de amonio-caliza, en instalaciones que producen abonos nitrogenados compuestos en torres de granulación para actuar sea como inhibidor parcial de la reacción de aquella mezcla sea para reducir la cantidad de nitrato de calcio formada.

5

La mezcla de nitrato de amonio con caliza, para producción de abonos compuestos en torres de granulación, presenta una cierta reactividad entre aquellos productos que se puede esquematizar del siguiente modo:

10



15

La formación de nitrato de calcio, según el equilibrio (3), produce varios inconvenientes uno de los cuales sobresale del examen de éste mecanismo: por cada molécula de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ formado se pierden 2 moléculas de NH_3 lo que disminuye el rendimiento del procedimiento ya que aumenta la cantidad de NH_3 necesaria como materia prima. Por otro lado, la presencia de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ en abonos granulados, como por ejemplo nítrico-amoniaco al 20,5 ó 26%N, provoca la migración del agua hacia las partículas de nitrato de calcio, que es más higroscópico que el NH_4NO_3 , quedando así el producto con mayor tendencia para apelmazarse o en ambientes más húmedos, con tendencia para tornarse delicuescente. Esto plantea problemas de almacenaje, haciendo más onerosa la expedición del producto, exigiendo cuidados especiales de almacenamiento de aquellos abonos, sea a granel

20

25

30



416196

1 sea en sacos.

5 Por tanto, el principal objetivo del presente invento es eliminar estos inconvenientes por la adición del sulfato de amonio a la mezcla nitrato de amonio-caliza ya que se consigue reducir sustancialmente la cantidad de nitrato de calcio resultante de la reactividad de aquella mezcla.

10 El modo como este procedimiento se desarrolla está descrito a continuación y se encuentra esquematizado en las reivindicaciones finales.

15 Tras observación y análisis del funcionamiento continuo de la fábrica del solicitante, situada en Lavradio-Barreiro, cuyo diagrama de fabricación se presenta en la patente portuguesa nº 46506, produciendo 20,5 y 26%N, con o sin inhibidores de la reacción (3) antes presentada, acompañadas de ensayos discontinuos en el Laboratorio, donde se pretendió variar factores de la reacción sobre los cuales la labor de la fábrica no permite actuar, se presenta como más probable para la reacción nitrato de amonio-caliza en 20 el tanque de mezcla, sin que esto constituya limitación al presente invento, un mecanismo iónico, en fase líquida, caracterizado por elevada velocidad de reacción y por obediencia a las leyes del equilibrio químico, cuyo esquema se presenta en las reacciones anteriormente descritas.

25 La solución de nitrato de amonio utilizada en la fabricación consiste en una dispersión de iones NO_3^- y NH_4^+ en agua. Todo el nitrato está dissociado, mientras que el agua solo parcialmente se ioniza, existiendo pues en la solución de nitratos los iones NO_3^- , NH_4^+ , OH^- y H_3O^+ y formas moleculares de H_2O . Como es obvio, se mantiene la re- 30

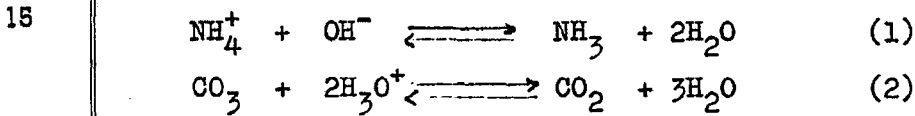
416196

22 JUN 1971



1 lación $[OH^-][H_3O^+] = 10^{-14}$ a costa del desplazamiento del equilibrio (4), admitiéndose que la velocidad de este desplazamiento es extremadamente rápida.

5 La adición de un carbonato como el de calcio, por ejemplo a ese medio iónico, en fase líquida, va a perturbar la distribución de los iones pre-existentes. En efecto, aunque poco soluble, el $CaCO_3$ está en equilibrio con sus iones verificando siempre la relación $[Ca^{++}][CO_3^-] = K_{CaCO_3}$ a costa de ese equilibrio. En el grupo de iones ahora presentes, hay que considerar particularmente dos parejas pues sus concentraciones se encuentran ligadas por relaciones fijas, consecuencia de los equilibrios (1) y (2) del esquema arriba presentado para el mecanismo que se desarrolla en el tanque de mezcla:



20 Se sabe que la solubilidad del NH_3 en el agua a la presión atmosférica, es drásticamente reducida en las proximidades de 100°C y el equilibrio (1) se desplaza hacia el lado del NH_3 con el aumento de temperatura. Por otro lado, la disminución de solubilidad del CO_2 con el aumento de temperatura influencia en el mismo sentido el equilibrio (2) tornando por tanto más probable la reacción con liberación de CO_2 .

25 De este modo la reacción progresará hasta que se alcancen concentraciones de los iones CO_3^- y NH_4^+ que verifiquen los valores de las constantes del equilibrio de ionización del ácido carbónico y del amoníaco a la temperatura de funcionamiento del tanque donde se produce la mezcla nitrato de amonio-caliza. La reposición en la solución

30

416 19 62



1

de esas concentraciones, para compensar las pérdidas por liberación del NH_3 y del CO_2 , vuelve el medio cada vez más ácido al mismo tiempo que el Ca CO_3 se va solubilizando, creando así condiciones para la reacción de formación del

5

nitrato de calcio.
Hecho el estudio de esta reacción se verifica que se puede variar su extensión por dos procedimientos fundamentales.

10

- alterar las condiciones estáticas.
- alterar las condiciones cinéticas.

15

En el primer grupo estará el uso de calizas de determinadas composiciones, la actuación sobre la temperatura y la utilización de aditivos estabilizadores del pH de la mezcla. En el segundo grupo se considera la granulometría de la caliza, la agitación del medio y la utilización de rocas con estructuras diferentes.

20

Consideradas estas variables, ellas no pueden variar dentro de la gama más conveniente para evitar la reacción ya que se presentan condiciones limitativas, como por ejemplo:

25

- las calizas utilizadas deben ser las de la región de manera que se eviten gastos no competitivos de transporte.

- la temperatura depende de las condiciones de la mezcla y de las posibilidades de bombear el producto obtenido en esa mezcla.

30

- idénticas razones se pueden señalar tanto para la granulometría de la caliza como para los estabilizadores de pH, exigidos por el diagrama de los distintos procedimientos de fabricación utilizados.

- 6 -
41619622 JUN 1970



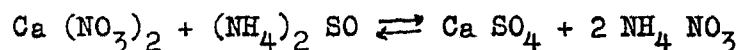
1

Del funcionamiento continuo de la fábrica y de los estudios discontinuos en el laboratorio se llega a la conclusión que, aunque usando las mejores condiciones posibles para limitar la reacción entre el nitrato de amonio y la caliza, el contenido en $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ en el producto a la salida del tanque de mezcla oscila entre los valores del 2-3%.

5

10

La adición de sulfato de amonio a la mezcla nitrato de amonio-caliza que representa el objeto del presente invento, da posibilidades a la doble descomposición siguiente:



15

A pesar de que el sulfato de calcio es más insoluble que el nitrato de calcio, no se consigue transformar totalmente la sal indeseable, pasando del contenido ya señalado del 2-3% al 0,3-0,5% trabajando en condiciones idénticas, sin y con adición de sulfato de amonio.

20

Sin embargo, aún con este resultado final, desaparecen los fenómenos de deliquesencia y de apelmazamiento, hecho éste que representa uno de los objetivos del presente invento.

25

Pero la consecuencia más importante del presente invento resulta de que el sulfato de amonio, además de tener la acción arriba descrita descomponiendo el nitrato de calcio, es también inhibidor de la reacción nitrato de amonio-caliza. Por las experiencias efectuadas con diferentes porcentajes de sulfato de amonio adicionados, se ha verificado que el contenido en $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ en el producto final no corresponde a las oscilaciones de las cantidades de sulfato de amonio adicionadas.

30

416196

22



1

5

10

15

20

25

30

De estemdo se ha llegado a la conclusión de que la cantidad de $(\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4$ necesaria era bastante inferior a la estequiométricamente prevista para descomponer la cantidad de nitrato de calcio formada cuando no se trabaja con sulfato de amonio. Si entre los valores encontrados escogemos los más desfavorables para prueba de este hecho, podemos considerar 2% como contenido de $\text{Ca} (\text{NO}_3)_2$ en el producto sin adición de sulfato de amonio y 0,5% como contenido trabajando ya con la adición de aquella sal. Eso corresponde a una descomposición del 1,5% de la sal indeseable. En la instalación adicionamos, por ejemplo, 1 kilo de $(\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4$ / Tm de nitricoamoniacal 26%N lo que corresponde a aproximadamente 15 veces menos de lo previsto estequiometricamente.

Aumentando aquella adición se verifica que no decrece el contenido en $\text{Ca} (\text{NO}_3)_2$ en el producto final.

Como el sulfato de amonio a añadir se presenta en forma cristalizada, su adición se hace en unión de la caliza, a la entrada del molino de caliza para que sea posible hacer entrar estos productos en el tanque de mezcla con una granulometría más o menos idéntica.

En resumen, la patente de introducción que se solicita recaerá sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

1. Mejoras introducidas en un procedimiento para reducir el contenido de nitrato de calcio en abonos nitroamoniacales compuestos en el que la mezcla caliza-nitrato de amonio se hace en fase líquida.

2. Mejoras de acuerdo con la reivindicación 1, que consisten en la adición de sulfato de amonio a la mez

416196

22



1

cla nitrato de amonio-caliza.

5

3. Mejoras de acuerdo con la reivindicación 2 en las que el sulfato de amonio actúa como inhibidor de la reacción nitrato de amonio-caliza haciendo que la reactividad de la mezcla sea menos extensa.

10

4. Mejoras de acuerdo con la reivindicación 2, en las que el sulfato de amonio descompone el nitrato de calcio formado, reaccionando con éste para formar sulfato de calcio.

15

5. Mejoras de acuerdo con las reivindicaciones 3 y 4 en las que la cantidad de sulfato de amonio a añadir es sustancialmente inferior a la estequiometricamente prevista para la cantidad de nitrato de calcio formado cuando no se usa el sulfato de amonio.

20

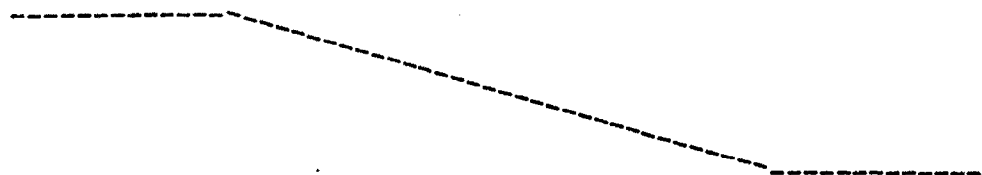
6. Mejoras de acuerdo con las reivindicaciones anteriores en las que la cantidad de sulfato de amonio adicionada es alrededor de 1 kilo/Tm de nitrico-amoniaco 20,5 o 26% N fabricado, dependiendo de la calidad de la caliza.

25

7. Mejoras de acuerdo con las reivindicaciones anteriores en las que el sulfato de amonio es molido al mismo tiempo que la caliza en el molino de caliza.

8. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la patente de introducción que se solicita: MEJORAS INTRODUCIDAS EN UN PROCEDIMIENTO PARA REDUCIR EL CONTENIDO DE NITRATO DE CALCIO EN ABONOS NITROAMONIACALES COMPUESTOS.

30



416196

22 JUN 1973



1

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente memoria descriptiva que consta de nueve páginas mecanografiadas.

5

Madrid, 22 junio 1.973

BERNARDO UNGRIA

P.p.

A handwritten signature in dark ink, appearing to read 'Bernardo Ungria', written over the typed name.

10

15

20

25

30

A handwritten signature or set of initials in dark ink, located at the bottom left of the page.