

ROYAUME DE BELGIQUE



MINISTRE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

BREVET D'INVENTION

N° 900.252

Classif. Internat.:

C01B/C05B/B01J

Mis en lecture le:

16-11-1984

LE Ministre des Affaires Economiques,

*Vu la loi du 24 mai 1854 sur les brevets d'invention**Vu la Convention d'Union pour la Protection de la Propriété Industrielle**Vu le procès-verbal dressé le 27 juillet 1984 à 15 h 10*

au Service de la Propriété industrielle

ARRÊTE :

Article 1. - Il est délivré à la Sté dite : VYSKUMNY USTAV CHEMICKEJ TECHNOLOGIE
Bratislava, (Tchécoslovaquie)

repr. par l'Office Hanssens S.P.R.L. à Bruxelles

un brevet d'invention pour Procédé pour la production des phosphates d'ammonium condensés
(Inv. : J. Teren, E. Hutar, R. Valenta, et J. Dvorak)

qu'elle déclare avoir fait l'objet d'une demande de brevet déposée en Tchécoslovaquie le 27 juillet 1983, n° PV 5615-83 au nom de J. Teren, E. Hutar, R. Valenta et J. Dvorak dont elle est l'ayant cause

Article 2. - Ce brevet lui est délivré sans examen préalable, à ses risques et périls, sans garantie soit de la réalité, de la nouveauté ou du mérite de l'invention, soit de l'exactitude de la description, et sans préjudice du droit des tiers.

Au présent arrêté demeurera joint un des doubles de la spécification de l'invention (mémoire descriptif et éventuellement dessins) signés par l'intéressé et déposés à l'appui de sa demande de brevet.

Bruxelles, le

14 août

19 84

PAR DELEGATION SPECIALE

le Directeur

L. WUYTS

900250

B 19057/ML.

S 10460

BREVET D'INVENTION

Výskumný ústav chemickéj technológie

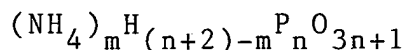
Procédé pour la production des phosphates d'ammonium condensés.

Inventeurs : Ján TEREN, Eduard HUTÁR, Rudolf VALENTA et
Jan DVORÁK.

Convention Internationale : Priorité d'une demande de brevet
déposée en Tchécoslovaquie le 27 juillet 1983 sous le N° PV
5615-83 aux noms des inventeurs.

La présente invention concerne un procédé de production de phosphates d'ammonium condensés, permettant leur préparation même sans concentration des acides trihydrogène-phosphoriques, livrés au marché.

La masse fondue des phosphates d'ammonium condensés, composée du mélange du dihydrogénommonophosphate d'ammonium et des phosphates d'ammonium condensés, caractérisés par la formule suivante:

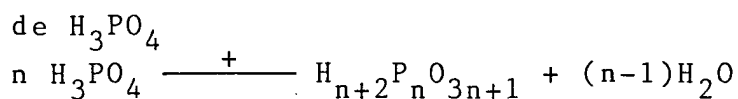


lorsque $n = 2$ et $m = n + 2$

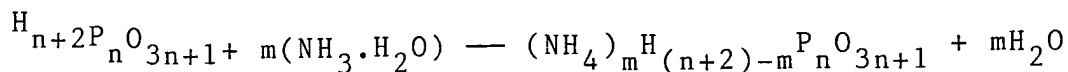
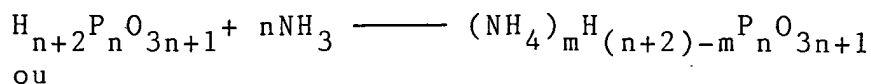
est le produit de départ fondamental - produit intermédiaire de la production des engrais dits liquides ou des engrais de suspension multicomposants liquides.

Malgré le fait que la masse fondue des phosphates d'ammonium condensés a été pour la première fois produite, à titre d'essai à l'échelle industrielle, en liaison avec la préparation de l'engrais liquide 11 - 33 - 0, déjà en 1957, chez WEST KENTUCKY LIQUID FERTILIZER COMPANY à Hopkinsville, aux Etats-Unis, la grande majorité des producteurs des dits engrais liquides fondamentaux d'azote et de phosphate du type polyphosphorique, utilise jusqu'à nos jours au cours de leur préparation les procédés déjà devenus classiques, dont la base est la neutralisation de l'acide polyphosphorique, dit acide polyphosphorique, par l'eau ammoniacale ou par le gaz ammoniac. Le procédé de production de phosphates d'ammonium condensés par neutralisation de l'acide polyphosphorique par le gaz ammoniac peut être représenté de la manière suivante:

1er degré - préparation de l'acide polyphosphorique, dit acide superphosphorique par la déshydratation



2e degré - neutralisation de l'acide polyphosphorique

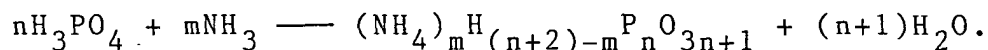


Mais ces procédés sont déjà périmés pour la raison que leur utilisation en pratique de production n'est pas efficace du point de vue d'énergie. Au cours de la concentration de H_3PO_4 jusqu'à l'acide superphosphorique il faut d'une part fournir au système une grande quantité d'énergie et, d'autre part, au cours de la neutralisation de l'acide, produit de cette manière, par le gaz ammoniacal, il se dégage $1,05 \cdot 10^6$ kJ ($2,5 \cdot 10^5$ kcal) de chaleur par tonne de masse fondue des phosphates d'ammonium condensés. La chaleur de neutralisation dégagée ne peut pas être suffisamment exploitée au cours du procédé et, pour cette raison, à peu près 3/4 de cette chaleur doivent être évacués du système par le refroidissement (voir EGAN, E.P. - WAKEFIELD, Z.T.: J. Agr. Food. Chem., 13, 1965, 1ère partie, pages 99-100, KELSO, T.M. - STUMPE, J.J. - WILLIAMSON, P.G.: Com. Fert. 116, 1968, troisième partie, pages 10-12 et 14 - 16). A l'exception du désavantage précité, la maîtrise couronnée de succès de la technologie en utilisant l'acide superphosphorique, pose des conditions très sévères quant à la résistance à la corrosion des matériaux métalliques de construction (voir MELINE, R.S. - LEE, R.G. - SCOTT, W.G.: Use of Pipe Reactor in the Production of Liquid Fertilizers with Very High Polyphosphate Content. Fertilizer Solutions, 16, 1972, deuxième partie, pages 32-45. ACHORN, F.P. - BALAY, H.L. - KIMBROUGH, H.L.: Commercial Uses of the Pipe Reactor Process for the Production of the High Polyphosphate Liquids. Fertilizer Solutions, March-April 1973, pages 44-54, ACHORN, F.P. - KIMBROUGH, H.L.: Latest Developments in Commercial Use of the Pipe Reactor Process. Fertilizer Solutions, July-August 1974, BARBER, J.C.: Storage and Containment of Phosphoric Acid and liquid Fertilizer. Fertilizer Solutions, September-October 1975, ACHORN, F.P. - WHIGHT, E.B. - BALAY, H.L.: Corrosion Problems Can Be Alleviated With Right Materials.

Fertilizer Solutions, May-June 1976). Actuellement, à peu près 70 entreprises aux Etats-Unis et 4 entreprises en France produisent l'engrais liquide du type 10-34-0 à base de l'acide superphosphorique préparé surtout par la concentration de H_3PO_4 purifié, produit par le procédé par voie humide, dit H_3PO_4 d'extraction.

L'évolution des procédés de production des engrais liquides d'azote et de phosphate à base des phosphates d'ammonium condensés s'oriente pour cette raison de plus en plus vers l'exploitation la plus efficace de la chaleur, dégagée au cours de la réaction de neutralisation de l'acide phosphorique avec l'ammoniaque lors de la déshydratation du mélange réactionnel. Les procédés de ce type possèdent deux avantages principaux: la chaleur de neutralisation dégagée est exploitée directement au cours du processus, la production, et les substances qui apparaissent en technologie se manifestent par une agressivité de corrosion plus faible envers les matériaux de construction métalliques.

La neutralisation et la déshydratation moléculaire du mélange réactionnel, qui s'effectuent simultanément, peuvent être caractérisées par le schéma de réaction suivant :



Le procédé direct de production de la masse fondue des phosphates d'ammonium condensés est protégé par plusieurs brevets d'invention. Aux Etats-Unis les brevets numéros 3375063, 3382059, 3399032, 3420624, 3429624, 3464808, 3503706, 3649175, 3650727, 3677734, 3723086, 3733191, 3788817, 3949058, en République Fédérale Allemande le brevet numéro 1 909438, en France les brevets d'invention numéros 1386897, 1426746, 1493803, en Afrique du Sud le brevet d'invention numéro 67/5806 et le Certificat d'Auteur de l'Union des Républiques Socialistes Soviétiques numéro 220965), qui diffèrent surtout par l'utilisation de l'acide employé, par la manière de

conduire la réaction, par la manière de la captation de l'ammoniaque excédent du degré technologique de la préparation de la masse fondue des phosphates d'ammonium condensés, par la température des composants réagissants, par la pression de régime, par la manière d'écumer le mélange réactionnel, etc.

Des procédés, utilisant l'acide phosphorique d'extraction commercial le procédé connu sous la désignation POLY-ACTOR PHASE, développé par la Société américaine FERGUSON INDUSTRIES, Inc. s'est largement développé. La Société SWIFT AGRICULTURAL CHEMICALS a commencé la production d'engrais liquide d'azote et de phosphate du type polyphosphorique à partir de H_3PO_4 d'extraction commercial après des recherches de plusieurs années à une échelle de semi-production. L'expérience acquise par la Société a été exploitée au cours de la construction d'une nouvelle unité du produit 10 - 34 - 0 à Mont Pulaski, Etat d'Illinois, aux Etats-Unis. La technologie de la Société SWIFT se manifeste par le réacteur à tubes T, protégé par des brevets d'inventions (aux Etats-Unis les brevets d'invention numéros 3464808, 3503706, 3649175, 3650727, 3677734). Le procédé modifié de production d'engrais liquide 10 - 34 - 0, préparé par réaction de H_3PO_4 d'extraction avec le gaz ammoniaque en deux étapes, développé à NFDC-TVA (aux Etats-Unis les brevets d'invention nuéros 3382059, 3399032, 3420624, 3723086 et 3733191) a été vérifié à une échelle de semi-production également par la Société française KALTENBACH - GARDINIER (KALTENBACH et GARDINIER, Paris: Chem. Ing. Techn., 42, 1970, partie 24, page 2309, KOTLAREVSKI, I.: Production the Ammonium Polyphosphates and the Liquid Fertilizers from 52-54% Phosphoric Acid. In: Recueil des exposés du 11ème Symposium International sur les engrais industiels, UNIDO, VIENNE, 1971, KALTENBACH et Cie: 192, Grande Rue, 92 310 Sèvres, France, Kaltenbach Processes - Liquid

Fertilizers Manufactured from Ammonium Polyphosphates /B.r./2s.). Cette technologie est actuellement utilisée par l'entreprise productrice des engrais liquides à Mont-Notre-Dame. La société française PECHINEY - SAINT - GOBAIN propose aux intéressés une licence sur la préparation directe de l'engrais liquide d'azote et de phosphates par le procédé technologique désigné " PSG ".

En généralisant les notions publiées, il est possible de constater que les plus grandes difficultés au cours de la production directe des phosphates d'ammonium condensés des H_3PO_4 d'extraction proviennent de :

- moussabilité du mélange réactionnel (en résultat de la présence des substances organiques)
- corrosion du dispositif de production (réacteur)
- formation d'incrustations sur les parois du réacteur (la naissance des incrustations est due à l'existence des impuretés de caractère organique et anorganique dans l'acide utilisé, surtout du type dit limpide)
- obtention du degré nécessaire de transformation des monophosphates en phosphates condensés
- exploitation insuffisante de l'ammoniaque etc.

(voir FLEMING, J.D.: Polyphosphates Are Revolutionizing Fertilizers - Part I - What Polyphosphates Are. Farm Chemicals, 132, 1969, partie 8, SIEGEL, M.R. - YOUNG, R.D.: Polyphosphates Are Revolutionizing Fertilizers - Part II - Base Materials. Farm Chemicals, 132, 1969, partie 9, page 41, ACHORN, F.P. - SCOTT, W.C.:

Polyphosphates Are Revolutionizing Fertilizers - Part III - Polyphosphates in Mixtures. Farm Chemicals, 132, 1969, partie 12, HUFFMAN, E.O. - NEWMAN, E.L.: Polyphosphates Are Revolutionizing Fertilizers - Part IV - Behavior and Outlook. Farm Chemicals, 133, 1970, partie 2, MELINE, R.S. - LEE, R.G. - SCOTT, W.C.: Use of Pipe Reactor in the Production of Liquid Fertilizers with Very High Polyphosphate Content. Fertilizer Solutions, 16, 1972, partie 2, pages 32-45, ACHORN, F.P. - BALAY, H.L. -

KIMBROUGH, H.L.: Commercial Uses of the Pipe Reactor Process for the Production of High Polyphosphate Liquids. Fertilizer Solutions, March-April 1973, pages 44-54, ACHORN, F.P. - KIMBROUGH, H.L.: Latest Developments in Commercial Use of the Pipe Reactor Process. Fertilizer Solutions, July - August 1974, BARBER, J.C.: Storage and Containment of Phosphoric Acid and Liquid Fertilizer. Fertilizer Solutions, September - October 1975, ACHORN, F.P. - WHIGHT, E.B. - BALAY, H.L.: Corrosion Problems Can Be Alleviated With Right Materials. Fertilizer Solutions, May-June 1976, PRATT CH.J.: Brit. Chem. Engn. 16, 1971, page 172, KALTENBACH et GARDINIER, Paris: Chem. Ing. Techn. 42, 1970, partie 24, page 2309, KOTLAREVSKI, I.: Production the Ammonium Polyphosphates and the Liquid Fertilizer from 52 - 54% Phosphoric Acid. In: Recueil des exposés du 11ème Symposium International sur les engrais industriels. UNIDO, VIENNE 1971).

La mise en valeur des phosphates d'ammonium condensés en technologies des engrais liquides, dits du type en solution, a rendu possible d'augmenter la concentration des produits de 26 à 32% à l'origine à 44 jusqu'à 48% du total des matières nutritives végétales ($N + P_2O_5 + K_2O$). Une des conditions pour la préparation d'engrais liquides en solution ayant encore un plus grand contenu de matières nutritives végétales est une représentation plus forte des phosphates d'ammonium condensés de manière linéaire (surtout par la présence des biphosphates et triphosphates) dans la masse fondue, utilisée pour la préparation des produits finis (voir SIEGEL, M.R. - YOUNG, R.D.: Polyphosphates Are Revolutionizing Fertilizers - Part II - Base Materials. Farm Chemicals, 132, 1969, partie 9, page 41). L'effort d'obtenir une plus grande teneur en phosphates d'ammonium linéaires condensés dans le produit de la réaction de l'acide phosphorique avec le gaz ammoniac, est motivé également par des raisons agrochimiques et agronomiques.

(Voir JANISEVSKIJ, F.V.: Polifosfaty ammonija, ich povedenie v pocve i effektivnost v srovnanii s organofosfatami. In: Recueil des exposés du 8e Congrès International sur les Engrais Minéraux /Section 7/ Moscou 1976, ISAQ MASHIMOTO - LEHR, J.R.: Mobility of Polyphosphates in Soil. Soil/Sci. Soc. Am. Proc., 37, 1973, partie 1 /janvier-février/, 36-41, KHASAWNEH, F.E. - SAMPLE, E.G. - ISAQ MASHIMOTO: Reactions of Ammonium Ortho- and Polyphosphate Fertilizers in Soil: I. Mobility of Phosphorus, Soil Sci. Soc. Am. Proc., 38, 1974, partie 3 /mai-juin/ 446 - 451, TERMAN, G.L.: Agronomic Results with Polyphosphate Fertilizers. Phosphorus Agric., 65, 1975, septembre, 21-26, SAMPLE, E.C. - SOPER, R.J. - RACZ, G.F.: Reactions of Phosphate Fertilizers in Soils. The Role of Phosphorus in Agriculture, Chapter 11. Am. Society of Agronomy, Inc., Crop. Sci. Soc. of America, Inc., Soil Science Society of America, Inc., Madison Wisconsin 1980), par les possibilités d'utiliser les engrais liquides d'azote et de phosphate en tant qu'élément de base au cours de la production des engrais stables de suspension (voir ACHORN, F.P.: Fert. Solutions, 20, 1976, partie 1, page 72) et également par la possibilité d'exploiter leurs propriétés de séquestration en appliquant les éléments à l'état de trace (voir ACHORN, F.P. - SCOTT, W.C.: Polyphosphates Are Revolutionizing Fertilizers - Part III - Polyphosphates in Mixtures. Farm Chemicals, 132, 1969, partie 12, HUFMAN, E.O. - NEWMAN, E.L.: Polyphosphates Are Revolutionizing Fertilizers - Part IV - Behavior and Outlook. Farm Chemicals, 133, 1970, partie 2, MORTEVEDT, J.J. et al.: Macronutrients in Agriculture. Madison, Wisc., USA, Soil Sci. Society of America 1972, GOR-NAGY, S. - KALDI, P. - BESAN, J. - SZANTO, A.: The Solubility of Micronutrients in Ammonium Polyphosphate Solutions. Hung. J. ind. Chem Veszprém. 6, 1978, pages 259 - 274).

En liaison avec l'évolution des procédés de production des phosphates d'ammonium condensés, dont la

base sont les réactions de neutralisation et de déshydratation entre H_3PO_4 et l'ammoniaque, et en liaison avec la mise en valeur nécessaire de ces technologies en pratique de production, apparaît comme très avantageux le procédé d'approfondissement de la déshydratation moléculaire par l'effet d'agents de condensation.

Le perfectionnement ultérieur dans l'évolution des procédés directs de production des phosphates d'ammonium condensés est représenté par le procédé de production conforme à la présente invention.

Le fond de l'invention repose sur le fait que la formation de la masse fondue, qui contient les phosphates d'ammonium condensés, survient par la réaction de l'acide trihydrogénphosphorique à concentration de 32 à 64% en P_2O_5 à une température de 5 à 150°C, ou de la solution de dihydrogénphosphates d'ammonium dans l'acide trihydrogénphosphorique avec le gaz ammoniaque.

La réaction de neutralisation et de déshydratation s'effectue dans des conditions telles que la valeur moyenne de la masse spécifique de la composante réactive liquide, qui contient l'acide trihydrogénphosphorique, est au minimum 1,5 fois plus grande que la valeur moyenne de la masse spécifique du mélange réactionnel hétérogène dans le milieu réactionnel, tandis que la phase liquide, qui contient l'acide trihydrogénphosphorique, est soumise avant sa réaction avec l'ammoniaque à réaction avec des oxydes de soufre et/ou la réaction de neutralisation et de déshydratation entre la phase liquide qui contient le phosphore et l'ammoniaque s'effectue en présence d'oxydes de soufre et/ou en présence des produits de leurs réactions de polymérisation ou d'hydratation. La déshydratation moléculaire de la phase liquide - fondue ainsi préparée du mélange réactionnel peut être encore approfondie par réaction avec le diamide carbonique.

Les oxydes du soufre (surtout l'oxyde sulfurique

dans tous ses états et dans toutes ses modifications), les produits de leur réactions de polymérisation (par exemple les molécules cycliques du trimère S_3O_9 représentées à l'état liquide, les chaînes linéaires des molécules SO_3 , par les différents agents d'addition l'oxyde sulfurique stabilisé, qui n'augmente pas son point de solidification, connu dans le commerce en tant que "SULFAN"), de même que les produits des réactions des déshydratation des oxydes du soufre se combinent très énergiquement avec l'eau.

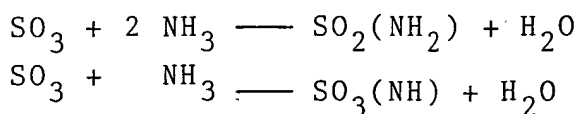
En plus, toutes ses réactions sont fort exothermiques, ce qui influence d'une manière positive le cours de la déshydratation thermique, comme par exemple:

$$SO_3(g) + H_2O(l) \longrightarrow H_2SO_4(l) \Delta H^\circ_{298,15} = -1,3038 \cdot 10^5 J \text{ (-31,14 kcal)}$$

$$SO_3(l) + H_2O(l) \longrightarrow H_2SO_4(l) \Delta H^\circ_{298,15} = -8,7588 \cdot 10^4 J \text{ (-20,92 kcal)}$$

La forte affinité de ces composés pour l'eau se manifeste même par le charbonnement des matières organiques.

Par la réaction de l'oxyde sulfurique avec l'ammoniaque à l'état anhydre survient, en fonction des conditions de la réaction, la formation de l'amide sulfuryle (sulfamide) et de l'imide sulfuryle (sulfimide) conformément aux équations suivantes:



En présence de l'acide sulfurique, l'imide de sulfuryle peut ensuite polymériser, tout en formant les acides de chaîne de polysulfurylimidosulfuriques, $HO - SO_2 - (HN - SO_2)_n$, le cas échéant, de leurs sels ammoniacaux. Pour qu'au cours de la déshydratation moléculaire des phosphates d'ammonium à l'état étudié soit exclue la possibilité des réactions secondaires indésirées, mentionnées ci-dessus, il faut ajuster les conditions de la réaction pour que le contact de l'oxyde sulfurique avec l'ammoniaque dans le milieu anhydre soit exclu (ajouter la composante de réaction, soit à la phase

liquide qui contient H_3PO_4 , et ceci avant sa réaction avec l'ammoniaque, soit ajouter cette dernière au réacteur de neutralisation et de déshydratation, là où est déjà garantie la présence de la composante de réaction de phosphorique déshydratante).

Le procédé de production des phosphates d'ammonium condensés par la réaction de déshydratation et de neutralisation de H_3PO_4 , le cas échéant, de la solution des dihydrogénophosphates d'ammonium dans H_3PO_4 avec le gaz d'ammoniaque en présence des oxydes du soufre, ou en présence des produits des réactions de polymérisation ou d'hydratation de ces oxydes, possède par rapport aux procédés actuels des phosphates d'ammonium condensés, toute une gamme d'avantages.

Il est possible d'en indiquer au moins les suivants:

- pour la préparation des phosphates d'ammonium condensés il est possible d'utiliser également H_3PO_4 avec une plus grande teneur en eau, sans que soit nécessaire une concentration préalable, ce qui abaisse l'exigence du procédé en question du point de vue de l'investissement et de l'énergie
- il n'est pas absolument nécessaire de préchauffer à hautes températures les acides phosphoriques, utilisés pour la préparation des phosphates d'ammonium condensés, ce qui abaisse considérablement les exigences quant à l'utilisation d'aciers inoxydables spéciaux au cours de la solution mécano-technologique du procédé de production des phosphates d'ammonium condensés
- le procédé permet le traitement de différents types de H_3PO_4 (par exemple de l'acide d'extraction noir et vert, de l'acide thermique)
- la formation des incrustations sur les parois du réacteur de neutralisation et de déshydratation diminue considérablement du fait de la présence d'impuretés

cationiques et anioniques dans l'acide traité
 - en présence d'un volume plus grand de soufre dans le produit de la réaction de neutralisation et de déshydratation, les propriétés changent considérablement (le caractère amorphe de la masse fondue se perd) et il convient pour être élaboré en forme du produit de granulation de qualité
 - le produit de la réaction est encore enrichi d'une autre matière nutritive secondaire très importante - le soufre.

Les exemples mentionnés ci-après éclairent, mais ne limitent pas, l'objet de l'invention.

E x e m p l e 1

Au cours de cet essai continu, effectué à un quart de l'exploitation, nous avons vérifié le procédé de préparation des phosphates d'ammonium condensés conformément à la présente invention en liaison avec la préparation de NPS concentré - engrais de suspension liquide.

Nous avons traité du H_3PO_4 d'extraction du type dit vert, préparé à partir de chaux phosphatées calcinées, qui contenait suivant le résultat de la détermination photométrique 47,8% en poids de P_2O_5 . Dans l'appareillage de simulationn travaillant d'une manière continue, nous avons utilisé le réacteur à film de neutralisation et de déshydratation vertical de passage, conformément à la demande du brevet d'invention PV 1016-82, le courant commun de la phase gazeuse et liquide du mélange réactionnel étant dirigé du haut vers le bas. La hauteur totale du corps du réacteur était de 1000 mm et son diamètre intérieur était de 120 mm. Sur le fond porteur perforé du réacteur était située la bourre organisée, composée de 9 rangs d'anneaux ayant un diamètre de 50 mm; sur cette couche était liée la couche de la bourre organisée, formée par 12 rangs d'anneaux ayant un diamètre de 30 mm et cependant la bourre du réacteur a été fermée dans sa partie du haut par

une couche relativement faible d'anneaux ayant des diamètres différents, et librement parsemés, qui formaient la dite couche de répartition du remplissage du réacteur. Le corps du réacteur, de même que son remplissage, avaient été formés du graphite impregné. L'amenée de la composition liquide de réaction, contenant l'acide phosphorique, de même que l'amenée du gaz ammoniacque, débouchent au-dessus de la couche de remplissage.

L'acide phosphorique d'extraction traité a été amené au réacteur par une pompe de dosage péristaltique à tuyau, et ceci à partir du réservoir d'acide, situé sur une balance à bascule, par un échangeur à tubes, chauffé par de la vapeur d'eau à basse pression.

Juste avant l'entrée de l'acide dans le réacteur, à travers sa colonne dans le tuyau placé verticalement et enfoncé dans l'acide, on a fait barboter l'oxyde du soufre gazeux, gagné de l'huile de 30% à peu près. La réaction de l'acide trihydrogénphosphorique dosé avec l'oxyde du soufre a été violente et accompagnée d'un sifflement et de la formation d'un brouillard fin.

En moyenne, chaque heure, on a fourni 52,4 kg de H_3PO_4 d'extraction (47,8 de P_2O_5), 10,5 kg de SO_3 gazeux et 13,6 kg de gaz ammoniacque. Le mélange réactionnel mousseux à la température de $250^\circ C$ passait par le fond porteur perforé du corps du réacteur jusqu'au réacteur de dissolution dans lequel a été amenée une suspension de 15% à peu près de bentonite sodifiée, préparée par le procédé continu, conformément au Certificat d'Auteur Tchécoslovaque numéro (brevet d'invention numéro 2800 - 81) en quantité de $7,0 \text{ kg.h}^{-1}$ à peu près. La température du mélange réactionnel dans le réacteur de dissolution est conservée par circulation du mélange en question dans un refroidisseur à $65-75^\circ C$. La fixation totale des composants de réaction gazeux amenés dans le produit a été assurée par le lavage de la phase gazeuse du mélange liquide à

l'aide d'un réactif faiblement acide dans la colonne d'absorption de remplissage.

Le produit de réaction - l'engrais NPS de suspension caractérisé par la composition 13,4 - 30- 0 - 5S, s'écoulait d'une manière continue du réacteur de dissolution par le siphon de fermeture et se concentrait dans le réservoir de service du produit. Le produit manifestait des propriétés très favorables de manipulation, une bonne aptitude au stockage, manifestait une faible réaction acide (pH de la suspension non diluée 6,5) et, à la température de 25°C, contenait dans 1 m³ 187 kg d'azote, 418,5 kg de P₂O₅ et 70 kg de soufre sous une forme pouvant être complètement assimilée par les végétaux. Plus que 55% de tout le phosphore présent dans la suspension se trouvaient sous une forme poly-condensée. Par analyse chromatographique, effectuée sur une faible couche cellulosique, on a constaté que le degré de condensation maximum du phosphore dans le produit de réaction correspondait au quaterphosphate (n=4).

Malgré le fait que le contenu de la phase solide n'était pas directement fixé dans l'engrais de suspension préparé, on peut supposer que la fraction des éléments solides de suspension dans l'engrais n'était pas supérieure 18% en poids. L'engrais manifestait, malgré plusieurs semaines de stockage, la pleine stabilité de la suspension, et l'échantillon du produit a été complètement remis en suspension après seulement un lent tournoisement de la colonne de sédimentation.

La viscosité dynamique de l'engrais de suspension était de 0,215 Pa.s. à la température de 20°C.

E x e m p l e 2

Dans le cadre d'un essai continu de plusieurs heures sur l'appareillage à échelle réduite, on a utilisé un réacteur de neutralisation et de déshydratation placé verticalement, travaillant avec barbotage du gaz dans la

couche de phase liquide, conformément aux dispositions du Certificat d'Auteur Tchécoslovaque numéro 210335, caractérisé par les paramètres géométriques suivants :

- longueur totale du réacteur 1000 mm
- diamètre intérieur du réacteur 125 mm
- relation de la surface au diamètre intérieur du corps du réacteur à l'endroit du passage du mélange réactionnel (F_1) par rapport à la surface du percement intérieur du corps de réacteur au débouché de l'entrée d'acide phosphorique $/F_2/F_1/F_2 \cdot 1$
- distance de l'amenée de H_3PO_4 au fond 50 mm
- distance de trop-plein du mélange réactionnel à la fermeture du haut du corps du réacteur 100 mm
- hauteur de la cloison (en forme d'anneau) qui sépare le débouché des tuyaux d'amenée des composant réactionnels du débouché de l'acide phosphorique 200 mm
- distance du débouché du tuyau parallèle pour l'amenée de l'oxyde de soufre au fond du corps du réacteur 35 mm
- distance du débouché du tuyau parallèle pour l'amenée du gaz ammoniac au fond du corps du réacteur 160 mm

Le corps du réacteur, de même que les tuyaux pour l'amenée des composants gazeux de réaction, la cloison de séparation en forme d'anneau, l'amenée de H_3PO_4 et la prise pour le mélange réactionnel, étaient formés en graphite imprégné. Les autres parties de l'appareillage utilisé étaient conformes à l'état mentionné à l'exemple 1.

Nous avons fourni d'une manière continue à chaque minute, en moyenne, dans le réacteur de neutralisation et de déshydratation de la construction mentionnée ci-dessus, qui travaillait avec barbotage du gaz dans la couche de phase liquide.

1071,0 g d'acide noir d'extraction trihydrogénphosphorique qui contenait 53,8% de la masse de P_2O_5 total
180,5 g d'oxyde du soufre gazeux
et 286,8 g d'ammoniaque gazeux.

La température du H_3PO_4 d'extraction amené à l'entrée du réacteur de neutralisation et de déshydratation variait au cours de l'essai dans l'intervalle entre 43 et 65°C. Les composés de réaction gazeux entraient dans le réacteur à la température proche de la température de la chambre. Le mélange réactionnel quittait le réacteur de neutralisation et de déshydratation à la température de 244 à 252°C. A chaque minute, on a fourni en moyenne 521,9 cm³ d'eau dans le réacteur de dissolution.

Dans les conditions précitées on a produit chaque heure en moyenne 90 litres, respectivement 123,6 kg d'engrais liquide NPS, caractérisé par la composition : 11,4 - 28,0 - 0 - 3,5 S dont le pH (produit non dilué) était de 6,3 à 6,7 et la masse spécifique variait à la température de 20°C entre 1362 et 1369 kg. m⁻³. L'engrais liquide contenait plus que 60% de phosphore lié sous forme des phosphates linéairement condensés.

L'échantillon de l'engrais liquide NPS a gardé une bonne liquidité et des propriétés rhéologiques satisfaisantes même après stockage d'un mois dans le réfrigérateur à une température moyenne de stockage de -17°C.

E x e m p l e 3

Dans le cadre de cet essai on a utilisé un réacteur de neutralisation et de déshydratation modifié, travaillant avec barbotage du gaz dans la couche de phase liquide, avec le courant de phase liquide du mélange réactionnel sur la partie extérieure du corps du réacteur dans l'hélice continue descendante du haut en bas (voir le Certificat d'Auteur Tchécoslovaque numéro 205849, cas échéant 216856).

Après les tuyaux placés parallèlement, qui servaient à amener NH_3 (g) et SO_3 (g) (de manière semblable à celle décrite dans l'exemple 2), débouchait à 120 mm au-dessous du bord du bas du trop-plein du mélange réactionnel le tuyau d'amenée du diamide carbonique fondu. A l'aide de ce tuyau on a amené dans le mélange réactionnel chaud, par une pompe de dosage à engrenages noyée sous la surface du diamide carbonique fondu dans son réservoir, le diamide carbonique qui servait dans le système étudié d'agent de condensation.

Au cours d'un essai de plusieurs heures, effectué à un quart de l'exploitation, on a apporté chaque minute en moyenne:

1100 g de H_3PO_4 d'extraction, en partie épaissi,
contenant à peu près 58% du total de P_2O_5
174 g d'oxyde de soufre gazeux
et 70,0 g de diamide carbonique fondu
198,2 g de gaz ammoniac.

Dans les conditions mentionnées on a produit chaque heure en moyenne 89,6 kg d'engrais liquide NPS, caractérisé par la composition suivante:
11,6 - 28 - 0 - 4,7 S.

L'engrais liquide contenait 26% de phosphore lié sous forme condensée, tandis que 3,7% du volume total d'azote avaient été liés sous forme d'amide.

L'échantillon d'engrais liquide NPS a gardé une bonne liquidité et des propriétés rhéologiques satisfaisantes même après stockage d'un mois dans un réfrigérateur à une température moyenne de stockage de -17°C .

J

REVENDEICATION

Le procédé de production de la masse fondue contenant les phosphates d'ammonium condensés, par la réaction de l'acide trihydrogénphosphorique de la concentration de 32 à 64% de P_2O_5 à la température de 5 à 150°C, ou par la solution des dihydrogénphosphates d'ammonium dans l'acide trihydrogénphosphorique avec le gaz ammoniacque, tandis que la réaction de neutralisation et de déshydratation s'effectue dans des conditions au cours desquelles la valeur moyenne de la masse spécifique de la composante réactionnelle liquide, qui contient l'acide trihydrogénphosphorique, est au minimum 1,5 fois plus grande que la valeur moyenne de la masse spécifique du mélange réactionnel hétérogène dans le milieu réactionnel, se manifestant par le fait, que la phase liquide qui contient l'acide trihydrogénphosphorique est soumise, avant sa réaction avec l'ammoniacque, à la réaction avec des oxydes du soufre et/ou la réaction de neutralisation et de déshydratation entre la phase liquide, qui contient le phosphore et l'ammoniacque, se passe en présence des oxydes du soufre et/ou en présence de produits de leurs réactions de polymérisations ou d'hydratations, tandis que la déshydratation moléculaire de la phase liquide-fondue du mélange réactionnel préparé de cette manière peut s'approfondir éventuellement par sa réaction avec le diamide carbonique.

Bruxelles, le 27 juillet 1984
P.Pon. Výzkumný ústav chemické
technologie