

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C05G 3/08 (2006.01)
C07D 231/12 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200610134407.9

[43] 公开日 2008年6月4日

[11] 公开号 CN 101190856A

[22] 申请日 2006.11.29

[21] 申请号 200610134407.9

[71] 申请人 中国科学院沈阳应用生态研究所

地址 110016 辽宁省沈阳市沈河区文化路 72 号

[72] 发明人 武志杰 史云峰 陈利军 隽英华

[74] 专利代理机构 沈阳科苑专利商标代理有限公司
代理人 许宗富 周秀梅

权利要求书 1 页 说明书 5 页 附图 2 页

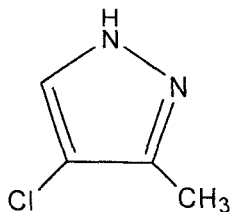
[54] 发明名称

一种硝化抑制剂及其应用

[57] 摘要

本发明涉及稳定肥料，具体地说是一种硝化抑制剂及其在稳定肥料中的应用，其为 4-氯-3-甲基吡唑；稳定肥料由铵态氮肥或产铵态氮肥添加纯 N 含量 0.1-5.0% 的硝化抑制剂 4-氯-3-甲基吡唑 (CLMP) 制备而成。CLMP 作为硝化抑制剂具有抑制效率高、用量低、不易随水淋失、毒性小和对环境污染较小等优点。含有该化合物的氮肥施入土壤后，可使氮肥在土壤中的氧化过程得到调控，从而使土壤中长时间保持较高的 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 含量，减少土壤中 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 的积累，进而减少土壤 N 素的淋失和反硝化损失，延长 N 肥肥效，提高 N 肥利用效率，并同时增加了作物对磷肥的吸收。该肥料可作为基肥一次性施入，不用追肥即可满足作物在整个生长期对养分的需求，达到省工，节肥的目的。

1. 一种硝化抑制剂, 其特征在于: 其为 4-氯-3-甲基吡唑, 缩写为 CLMP,



其化学结构式为:

2. 一种权利要求 1 所述硝化抑制剂在稳定肥料中的应用, 其特征在于: 在含 N 肥料中添加有纯 N 重量 0.1-5.0% 的硝化抑制剂 CLMP。
3. 根据权利要求 2 所述硝化抑制剂在稳定肥料中的应用, 其特征在于: 所述含 N 肥料为碳酸氢铵、硫酸铵、氯化铵和/或尿素。
4. 根据权利要求 2 所述硝化抑制剂在稳定肥料中的应用, 其特征在于: 在含 N 肥料中添加有纯 N 重量 0.1-2.0% 的硝化抑制剂 CLMP。
5. 根据权利要求 2 所述硝化抑制剂在稳定肥料中的应用, 其特征在于: 所述含 N 肥料中还添加脲酶抑制剂氢醌或 N-丁基硫代磷酸三胺, 硝化抑制剂 CLMP 与脲酶抑制剂的质量比为 2-6: 1。
6. 根据权利要求 2 所述硝化抑制剂在稳定肥料中的应用, 其特征在于: 所述硝化抑制剂 CLMP 直接掺混到含 N 肥料中或添加到其生产工艺中, 或者硝化抑制剂 CLMP 直接添加到 N 肥的包膜材料中然后对肥料进行包膜。

一种硝化抑制剂及其应用

技术领域

本发明涉及稳定肥料，具体地说是一种硝化抑制剂 4-氯-3-甲基吡唑及其在稳定肥料中的应用。

背景技术

N 肥是农业生产中的重要生产资料，对促进农业生产的发展具有重要的作用。近年来，随着全球生态环境的不断恶化，N 肥的施用又成为具有农学和生态学双重意义的农田管理技术。N 素在土壤中转化的特殊性，决定了其利用率较低，一般只有 30%左右，在施肥集中的农产区或蔬菜产区，N 肥利用率甚至在 10%以下。N 素由于挥发、淋失等途径引起的损失常常高达 70 以上。这不仅造成了经济和资源上的极大浪费，而且还会引起大气污染、土壤面源污染、地下水污染和水体富营养化等严重的环境问题，对人类赖以生存的环境和食品安全构成威胁。

通过工业途径生产包膜肥料和稳定肥料，实现 N 肥的缓释、长效，不仅可以提高 N 肥利用率，而且可以减少施肥次数，降低劳动强度，减轻环境污染，改善农产品品质，这对促进我国无公害农业，绿色农业的发展，走可持续发展道路具有重要的现实意义。通过加入脲酶抑制剂和硝化抑制剂调控 N 素在土壤中的转化来实现肥料的高效利用，是一项很有发展潜力的氮肥管理技术。尤其在当今世界上施用的 N 肥品种中，铵态 N 肥和产铵态 N 肥的数量占到了 90%以上，施用硝化抑制剂来延缓土壤中铵态 N 的氧化进程，特别是在尿素中同时添加脲酶和硝化抑制剂或各种固体肥料包膜的同时添加抑制剂，是今后肥料生产的趋势之一。

经研究，含有吡唑环的化合物是一类很有开发潜力的硝化抑制剂，它具有抑制效率高、用量低、不易随水淋失、毒性小和对环境污染较小等优点，已成为许多公司研究开发的对象。文献报道，德国 BASF 公司近些年来最新开发的硝化抑制剂 DMPP 效果比较显著，但在我国的研究较少，若引进我国，成本可能会成为一个主要的限制因素。有报道的吡唑类硝化抑制剂还有 3-甲基吡唑，但由于其在常温下呈液体状态，在肥料的生产造粒流程中很难加入，这极大地限制了其在稳定肥料生产中的应用。我国作为农业大国，研制和开发高效、低毒、适应性广、成本低廉适合我国国情的环境友好型硝化抑制剂及其相应的稳定肥料势在必行。

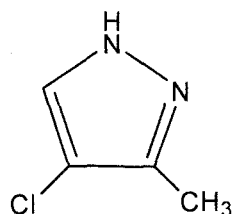
发明内容

本发明的目的在于提供一种硝化抑制剂及其在稳定肥料中的应用，本发明提供一种新型硝化抑制剂 CLMP，以促进通过生化途径实现 N 肥高效利用技术的发展。本发明工艺简单，可在现有的 N 肥（碳酸氢铵、尿素等）的生产工艺基础上，进行少量的投资改造即可生产，产品性能稳定，效果

显著，养分有效期明显延长。

为实现上述目的，本发明采用的技术方案为：

一种硝化抑制剂，其为 4-氯-3-甲基吡唑，缩写为 CLMP，白色或微黄色晶体，易溶于醇、醚、酮、苯等有机溶剂，不易溶于水；其化学结构式为：



所述硝化抑制剂在稳定 N 肥中的应用，在含 N 肥料（即铵态氮肥或产铵态氮肥）中添加有纯 N 重量 0.1-5.0% 的硝化抑制剂 CLMP；考虑到兼顾经济和施用效果，添加量最好为纯 N 量的 0.1-2.0% 均可起到显著的硝化抑制效果；如果所用肥料为尿素，添加少量脲酶抑制剂氢醌（HQ）或 N-丁基硫代磷酸三胺（NBPT），效果更佳，硝化抑制剂与脲酶抑制剂的质量比为 2-6:1。本发明通过往含 N 肥料中添加新型硝化抑制剂 CLMP 来调控 N 素在土壤中的转化，而实现 N 肥的稳定长效；所述含 N 肥料为碳酸氢铵、硫酸铵、氯化铵和/或尿素。

所述硝化抑制剂 CLMP 直接掺混到含 N 肥料中或添加到其生产工艺中，或者硝化抑制剂 CLMP 直接添加到 N 肥的包膜材料中然后对肥料进行包膜。

添加硝化抑制剂 CLMP 的稳定肥料制备方法如下：

1. 稳定尿素的制备：在原尿素生产工艺的浓缩分离工序之后，将固体（微晶或粉末状）CLMP 加入熔融状尿液中充分混合均匀后再进入造粒工序；或将研磨的极细的 CLMP（>200 目），用喷粉器喷在刚刚从造粒塔中喷淋出来的处于高温或半熔融状态的尿素滴上，完成造粒工序。其生产工艺流程参见图 1 或图 2 所示。

2. 包膜稳定尿素的制备：采用流化床喷涂包膜技术，将高分子聚合材料和 CLMP 同时溶入挥发性有机溶剂中，同时加入膜调理剂、增塑剂等添加剂，混溶后在流化态颗粒尿素外表面进行喷涂包被，形成光滑、均一、连续的包膜层。图 3 为流化床包膜工艺简图。

本发明的原理为：铵态 N 肥或产铵态 N 肥施入土壤中后会使土壤局部 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度迅速升高，造成土壤中高 pH 的微域环境，其结果一方面导致 NH_3 的挥发损失，一方面高铵浓度和高 pH 会刺激土壤中硝化菌的大量繁殖，加速土壤中 NH_4^+ 的氧化，进而造成 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 在土壤中的大量积累。 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 不易被土壤胶体吸附，在灌水量较大或强降雨的情况下，很容易随水向土体下层淋失或随地表径流流失，同时造成对地下水和地表水的污染。此外， $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 是反硝化作用的底物，土壤中较高的 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 含量会增强反硝化作用强度，造成温室气体 N_2O 排放量的增加。这即是土壤中 N 的生物化学转化过程。因

此,减少土壤中 NO_3^- -N 的积累是减少 N 素淋溶损失和反硝化损失,减轻环境污染,提高 N 素利用率的根本措施。而土壤中施入硝化抑制剂后,可有效抑制土壤中参与 NH_4^+ 氧化过程的亚硝化细菌和硝化细菌的活性,从而抑制 NH_4^+ 的氧化进程,使土壤较长时间保持较高的 NH_4^+ -N 含量。在增加植物 NH_4^+ 营养的同时,由于植物吸收 NH_4^+ -N 时将通过根系向土壤环境中释放 H^+ ,降低土壤 pH,从而又有利于提高根际周围磷、铁、锌、锰等其它营养元素的有效性。

与现有缓释控释及稳定肥料相比,本发明具有如下优点:

1. 成本较低。本发明将 4-氯-3-甲基吡唑作为调控土壤 N 素转化的硝化抑制剂,并用于稳定肥料的制备中;其制备的稳定肥料生产投资较少,技术嫁接改造容易实施,产品质量稳定,便于管理。

2. 生产工艺简单:本发明用于稳定肥料中所添加的硝化抑制剂 CLMP 合成工艺简单,回收率高,生产成本较低。

3. 应用效果好。本发明用于稳定肥料中施入土壤后,N 素转化可得到有效调控,与不施用抑制剂的对照相比较,可较长时间保持较高浓度的 NH_4^+ -N 和较低浓度的 NO_3^- -N。且由于其水溶性较低,在土壤剖面随水移动的程度较小,减少了其与 NH_4^+ -N 分离的可能性和淋溶到地下水造成污染的风险。

4. 节约资源和劳力。采用本发明制备的稳定肥料可作为基肥一次性施入土壤,不用再追肥,即可满足作物整个生长期的养分需求,达到省工节肥的目的。

5. 与已有的硝化抑制剂 DMPP 相比较,本发明具有合成方法简单,原料来源广泛,成本较低等优点。

6. 与 3-甲基吡唑相比较,本发明具有固体状态,蒸汽压低、挥发性小、可直接加入到肥料生产流程中、贮存稳定性好等优点。

总之,本发明的 CLMP 是一种具有稳定作用的硝化抑制剂。CLMP 作为硝化抑制剂具有抑制效率高、用量低、不易随水淋失、毒性小和对环境污染较小等优点。含有该化合物的氮肥施入土壤后,可使氮肥在土壤中的氧化过程得到调控,从而使土壤中长时间保持较高的 NH_4^+ -N 含量,减少土壤中 NO_3^- -N 的积累,进而减少土壤 N 素的淋失和反硝化损失,延长 N 肥肥效,提高 N 肥利用效率,并同时增加了作物对磷肥的吸收。该肥料可作为基肥一次性施入,不用追肥即可满足作物在整个生长期对养分的需求,达到省工,节肥的目的。

附图说明

图 1 为将固体 CLMP 加入熔融状态的尿液中的生产工艺流程图;

图 2 为将研磨的极细的 CLMP (>200 目),用喷粉器喷在刚刚从造粒塔中喷淋出来的处于高温或半熔融状态的尿素滴上的工艺流程图;

图 3 为采用流化床喷涂包膜技术,将高分子聚合材料和 CLMP 同时溶入挥发性有机溶剂中,同时加入膜调理剂、增塑剂等添加剂,混溶后在流化

态颗粒尿素外表面进行喷涂包被, 形成光滑、均一、连续的包膜层的工艺流程图; 其中: 1. 喷射塔 2. 肥料进料口 3. 废气排出口 4. 雾化喷头 5. 流量控制器 6. 进风通道 7. 热交换器 8. 孔板流量计 9. 鼓风机 10. 液罐 T₁. 进风温度计 T₂. 物料温度计 T₃. 排风温度计 SL. 热交换方向。

具体实施方式

实施例

86.1g (1.0mol) 的甲酰丙酮, 加入 200ml 蒸馏水作溶剂, 边搅拌边加入 58.8g (1.0mol) 85%水合肼, 加入 2 滴盐酸作催化剂, 控制温度在 60-70℃反应 1h 后, 冷却并将水层分出, 有机层为 3-甲基吡唑。用 100ml 四氯化碳萃取水层两次, 将萃取液于原有机层溶液混合后, 得 3-甲基吡唑的四氯化碳溶液。在 80℃下通入氯气流 30min, 保持原温反应 2h 后, 过滤, 将所得固体用稀 NaOH 溶液中和为 pH 略大于 10 后过滤, 得目标产物, 干燥, 得 CLMP108.9g, 回收率 93.5%。用乙醇重结晶得到白色或微黄色针状晶体, 熔点 64-65℃。

由于裂解生产乙炔的生产工艺常含有少量的杂质丁二炔, 用水合肼吸收丁二炔亦可得到 3-甲基吡唑(氯化后即得目标产物), 并且价格低廉。

应用例 1

将 4-氯-3-甲基吡唑粉碎过 60 目筛, 按重量 100 份尿素加 0.46 份 CLMP 的比例经计量后直接用加料器加入到原尿素生产工艺(图 1)的熔融尿素中, 在系统中混合均匀, 经造粒制得含硝化抑制剂 CLMP 的稳定尿素, 产品中 CLMP 的含量为纯 N 量的 1.0%。

应用例 2

将 4-氯-3-甲基吡唑粉碎过 200 目筛, 按重量 100 份尿素加入 0.23 份 CLMP 的比例计量后 CLMP 用喷粉器喷在刚刚从造粒塔中喷淋出来的处于高温或半熔融状态的尿素滴上, 使 CLMP 附着在尿素颗粒表面, 完成造粒工序(图 2)。产品中 CLMP 的含量为纯 N 量的 0.5%。

应用例 3

将粉碎过 60 目筛的氢醌 1 份与 4 份 CLMP 充分混合均匀形成添加剂, 组成添加剂, 然后按重量 100 份尿素中添加 0.3-0.5 份添加剂的比例通过加料器加入到原尿素生产工艺(图 1)的熔融尿素中, 在系统中混合均匀, 经造粒制得含脲酶抑制剂氢醌和硝化抑制剂 CLMP 的稳定肥料。产品中氢醌含量为纯 N 量的 0.13-0.22%, CLMP 含量为纯 N 量的 0.52-0.87%。

应用例 4

采用流化床技术(图 3)喷涂包膜, 将 50 重量份用于包膜的丙烯酸树脂 RS100 和 50 份乙基纤维素溶于 1000 份乙醇溶剂中; 再在此溶液中加入 6 份硝化抑制剂 CLMP, 5 份无机膜调理剂沸石粉, 然后再加入 4 份增塑剂聚乙二醇, 混合后倒入流化床液罐中, 喷涂于 1000 份大颗粒尿素表面。其中

流化床包膜机的运行参数为：进风温度 75℃，压缩空气压强 0.3Pa，喷头雾化压 0.15Pa，约 1h 后，肥芯表面形成乳白色、光滑、连续、均一的包膜，其中硝化抑制剂 CLMP 含量占肥料和膜材料总重的 0.6%。

应用例 5

采用室内培养方法，以加有硝化抑制剂 4-氯-3-甲基吡唑的硫酸铵稳定肥料为 N 源（CLMP 含量为纯 N 量的 1.0%），以不添加硝化抑制剂的等量的硫酸铵为对照，肥料用量为每 kg 土 0.25g，培养期间，土壤含水量保持在田间持水量的 60%，置于 25℃ 培养箱中恒温培养，培养开始后定期取样测定土壤中的 NH_4^+-N 和 NO_3^--N 的含量。

表 1 4-氯-3-甲基吡唑对土壤中 N 转化的影响

处理		时间				
		7	14	21	28	35
N	NH_4^+-N	45.06	13.90	7.12	5.51	3.70
	NO_3^--N	25.71	64.94	109.34	124.05	149.21
N+1.0% CLMP	NH_4^+-N	56.86	52.14	37.57	23.93	11.94
	NO_3^--N	12.25	16.19	18.84	51.65	95.10

硝化抑制剂的抑制效果首先应该表现为土壤 NH_4^+-N 含量的提高或 NO_3^--N 含量的降低。表 1 结果表明，所有处理土壤中 NH_4^+-N 浓度随培养时间的延长而降低，同时所有添加抑制剂处理土壤的 NH_4^+-N 浓度在整个培养期间均显著高于只施用 N 肥的处理，这是由于硝化抑制剂 CLMP 的存在抑制了土壤中 NH_4^+ 向 NO_3^- 的氧化过程，从而使 NH_4^+-N 含量保持较高水平。表中数据表明，在培养时间达到 1 周后，添加 CLMP 处理的 NH_4^+-N 含量开始显著高于对照，而土壤中 NO_3^--N 含量显著低于对照。在整个为期 5 周的培养试验过程中，始终保持此种趋势。

对比例

采用室内培养方法，以加有硝化抑制剂 4-氯-3-甲基吡唑或 DMPP 的硫酸铵稳定肥料为 N 源（抑制剂含量为纯 N 量的 1.0%），肥料用量为每 kg 土 0.25g，培养期间，土壤含水量保持在田间持水量的 60%，置于 25℃ 培养箱中恒温培养，培养开始后定期取样测定土壤中的 NH_4^+-N 和 NO_3^--N 的含量。

表 2 CLMP 与 DMPP 对土壤硝化抑制效应的比较

处理		时间				
		7	14	21	28	35
N+1.0% DMPP	NH_4^+-N	58.86	51.28	42.33	26.40	11.26
	NO_3^--N	12.16	16.82	22.57	52.64	97.33
N+1.0% CLMP	NH_4^+-N	56.86	52.14	37.57	23.93	11.94
	NO_3^--N	12.25	16.19	18.84	51.65	95.10

表 2 表明，本专利涉及到的硝化抑制剂 CLMP 的硝化抑制效果与德国 BASF 公司生产的硝化抑制剂 DMPP 相当，培养各个时期都没有表现出显著差异。

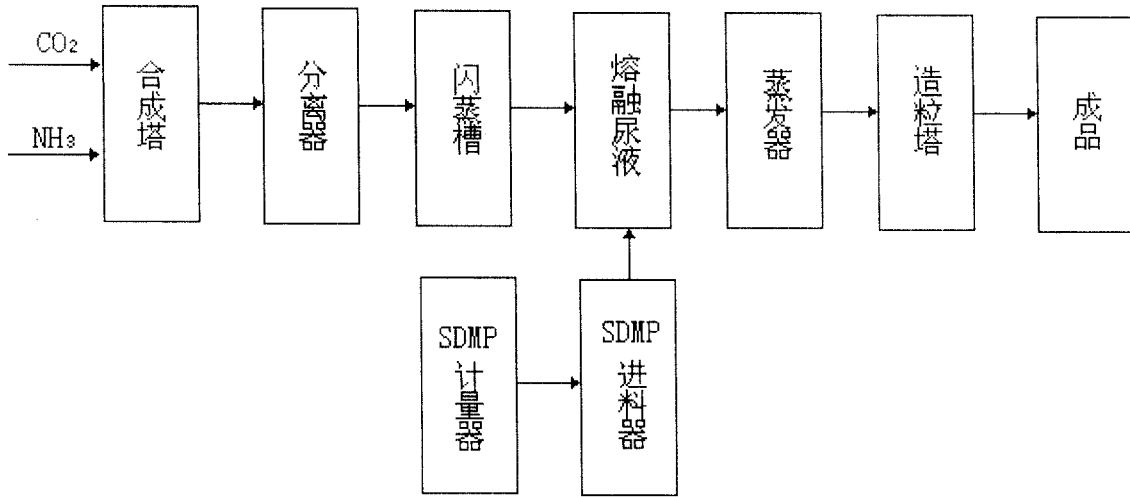


图 1

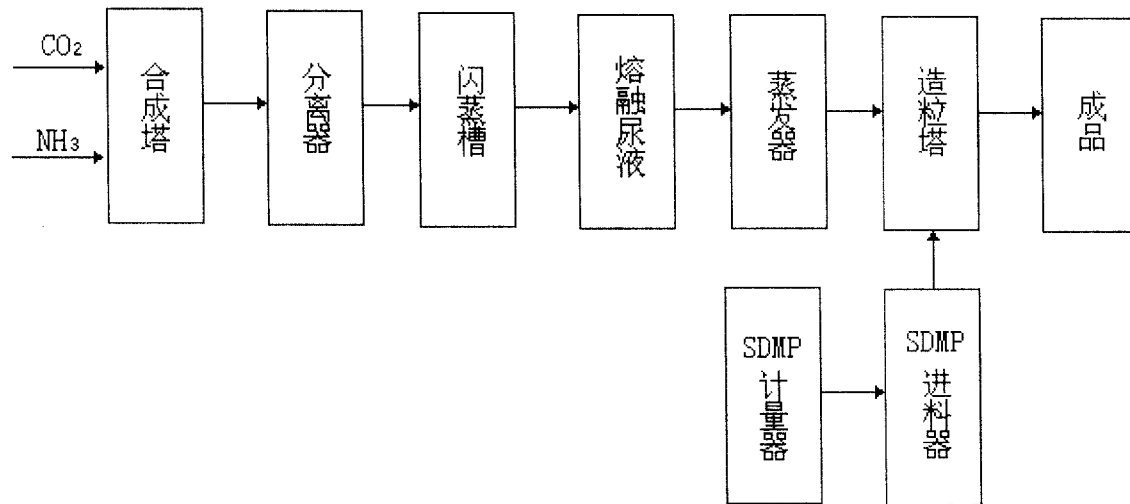


图 2

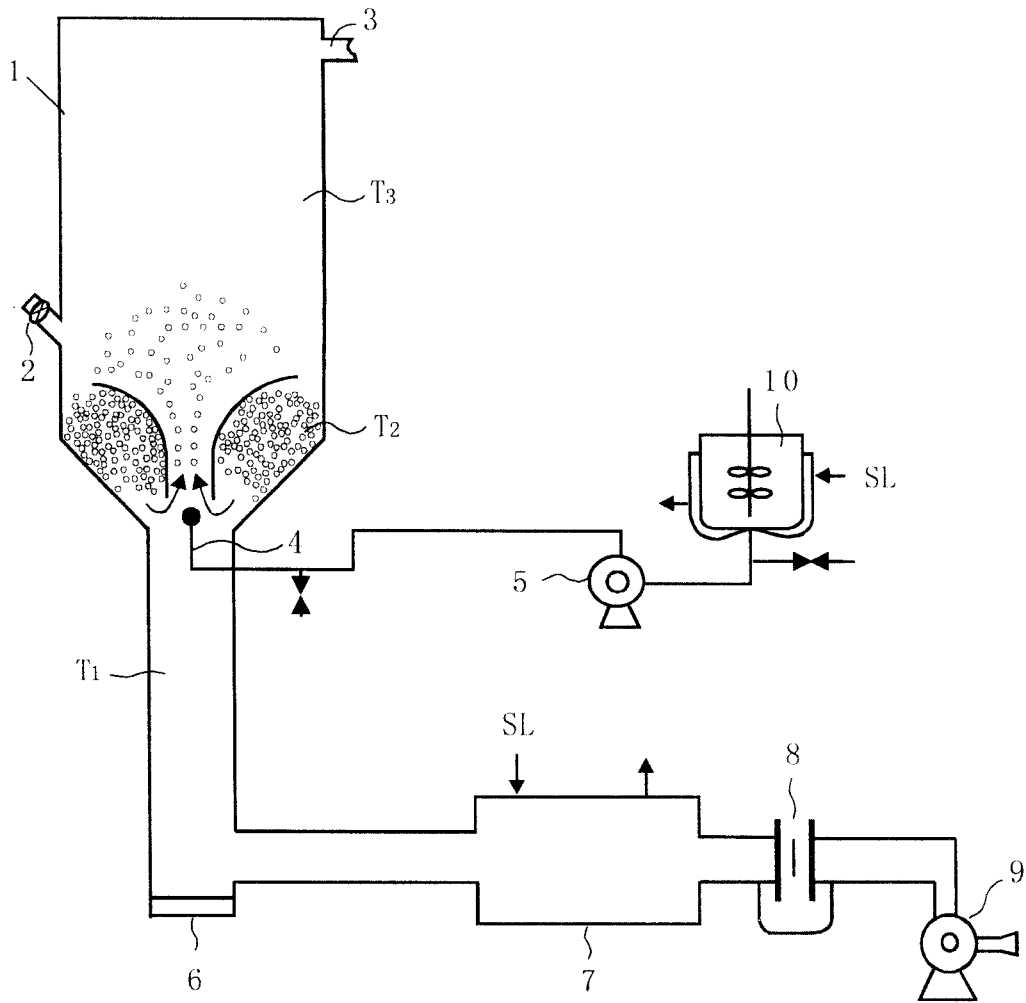


图 3