



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

218193
(11) (B1)

(22) Prihlášené 24 07 81
(21) (PV 5671-81)

(40) Zverejnené 28 05 82

(45) Vydané 15 09 84

(51) Int. Cl.³
C 05 B 7/00
C 01 B 25/28

(75)
Autor vynálezu TEREN JÁN ing., HERMAN LUBOŠ, HUTÁR EDUARD ing., BRATISLAVA, FRANKO JÁN ing., GALANTA

(54) Spôsob prípravy kondenzovaných fosforečnanov amónnych

Spôsob prípravy kondenzovaných fosforečnanov amónnych termickým spracovaním dihydrogénfosforečnanu urónia pri teplote od 110 °C do 250 °C bez alebo v prítomnosti amoniaku tak, že kryštalický a/alebo roztavený a/alebo rozpustený dihydrogénfosforečnan urónia $[\text{CO}(\text{NH}_2)(\text{NH}_3)] \cdot \text{H}_2\text{PO}_4$ sa bez prídavku alebo za súčasného prídavku amoniaku uvedie do priameho kontaktu s kvapalnou a/alebo plynnou teplonosnou látkou zohriatou na teplotu od 110 °C do 250 °C.

Výhodné je ako teplonosnú látku použiť kvapalinu, ktorej merná hmotnosť pri spracovanej teplote je vyššia než je priemerná merná hmotnosť reakčného produktu.

Vynález sa týka spôsobu prípravy kondenzovaných fosforečnanov amónnych termickým spracovaním dihydrogénfosforečnanu urónia.

Tavenina kondenzovaných fosforečnanov amónnych, ktorá je významným medziproduktom prípravy vysokokonzentrovaných kvapalných viaczložkových hnojív, sa obvykle pripravuje vysokoteplotnou neutralizáciou fosforečných kyselín.

Prevažná väčšina dnes používaných procesov kladie vysoké požiadavky na kvalitu spracovávaných fosforečných kyselín a ich priemyselné využívanie predpokladá použitie netradičných konštrukčných materiálov vyznačujúcich sa vysokou odolnosťou voči mimoriadne vysokej koróznej agresivite horúcich fosforečných kyselín, charakterizovaných vysokým obsahom fosforečnej zložky a tiež voči korozivite reakčnej zmesi, ktorá vzhľadom na prítomnosť kondenzovaných fosforečnanov viaže do vodorozpustných komplexov mnohé z prvkov o nižšej elektronegativite než je elektronegativita fosforu.

Tieto procesy sú náročné i na spotrebu energie a v záujme dosahovania potrebného stupňa premeny ortofosforečnanov na kondenzované fosforečnany je potrebné udržiavať reakčnú teplotu v intervale 240 až 350 °C.

Z uvedených dôvodov sa chemický a chemicko-technologický výskum procesov výroby kondenzovaných fosforečnanov amónnych stále viac upriamuje na postupné odstraňovanie nevýhod nateraz priemyselne využívaných spôsobov.

Prakticky všetky uvedené ťažkosti možno odstrániť, ak sa na prípravu kondenzovaných fosforečnanov amónnych ako východzia surovina použije dihydrogénfosforečnan urónia — $[\text{CO}(\text{NH}_2)(\text{NH}_3)] \cdot \text{H}_2\text{PO}_4$, bežne označovaný ako fosforečnan močoviny. Tento kryštalizuje zo sústavy: $\text{CO}(\text{NH}_2)_2\text{-P}_2\text{O}_5$ — voda. Možnosť využiť túto zlúčeninu pre prípravu kondenzovaných fosforečnanov amónnych, resp. kvapalných viaczložkových hnojív pripravovaných na ich báze, je najmä v poslednom období predmetom záujmu viacerých výskumno-vývojových a výrobných spoločností na celom svete. V uplynulom období sa podarilo vyvinúť viaceré spôsoby výroby kondenzovaných fosforečnanov amónnych, ktorých základom je termické spracovanie dihydrogénfosforečnanu urónia. Ide najmä o procesy chránené francúzskym patentom č. 2 076 321, Ger. Offen č. 2 100 413, USA patentom č. 3 713 802, NSR patentom č. 2 308 408. Procesy vyvíjané americkým výskumným strediskom National Fertilizer Development Center-Tennessee Valley Authority, Muscogeo Shoals v Albame (Jones T. M., Getsinger J. G. — Chem. Eng. News 53, 35, 22 (1975), Lewis H. T. — Chem. Eng. News 53, 35, „New Developments in Fertilizer Technology“ 9 th Demonstration, 1.—2. október 1972; 10 th Demonstration, 1.—2. októbra 1974; 11-th Demonstration, 5.—6. október 1976; 12 th Demonstration, 18.—19. október

1978 a 13 th Demonstration, 7.—8. október 1980, str. 8 a 9 a 50—54 vydaného zborníka.

Napokon možno uviesť dva procesy výroby taveniny kondenzovaných fosforečnanov amónnych termickým spracovaním fosforečnanu močoviny, vyvinuté v uplynulom období v ČSSR (AO č. 193 977 a AO č. 214 210).

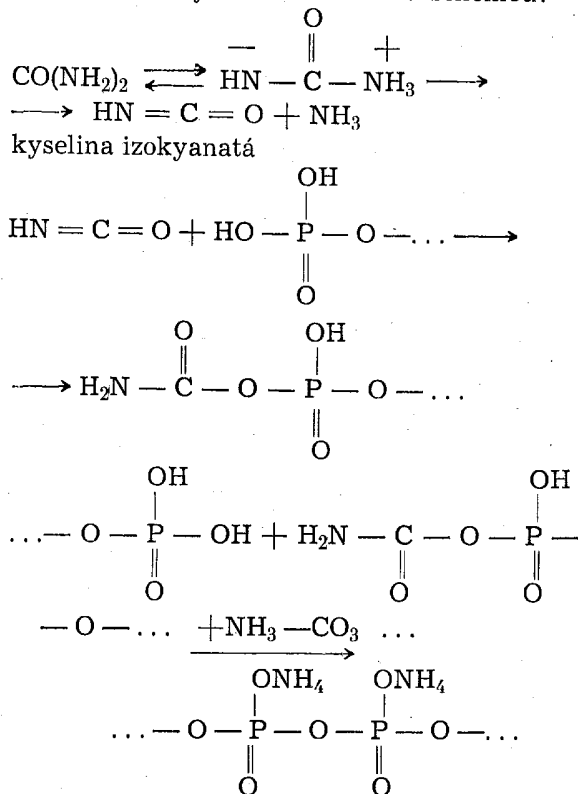
Aj keď všetky uvedené spôsoby výroby podľa citovanej odbornej a patentovej literatúry umožňujú i priemyselnú výrobu kondenzovaných fosforečnanov amónnych, resp. výrobu koncentrovaných kvapalných hnojív na ich báze, tieto sú pomerne komplikované a niektoré z nich neumožňujú kontinualizáciu výrobného procesu.

Teraz sa zistilo, že taveninu s nastavitelným obsahom kondenzovaných fosforečnanov amónnych, pri zachovaní ich optimálnej distribúcie, vhodnej i pre výrobu dusíkato-fosforečných koncentrovaných kvapalných hnojív, je možné pripraviť spôsobom podľa vynálezu.

Podstata vynálezu spočíva v tom, že kryštalický a/alebo roztavený a/alebo rozpustený dihydrogénfosforečnan urónia, $[\text{CO}(\text{NH}_2)(\text{NH}_3)] \cdot \text{H}_2\text{PO}_4$, sa bez prídavku alebo za súčasného prídavku amoniaku uvedie do priameho kontaktu s kvapalnou a/alebo plynnou teplonosnou látkou zohriatou na teplotu od 110 °C do 250 °C.

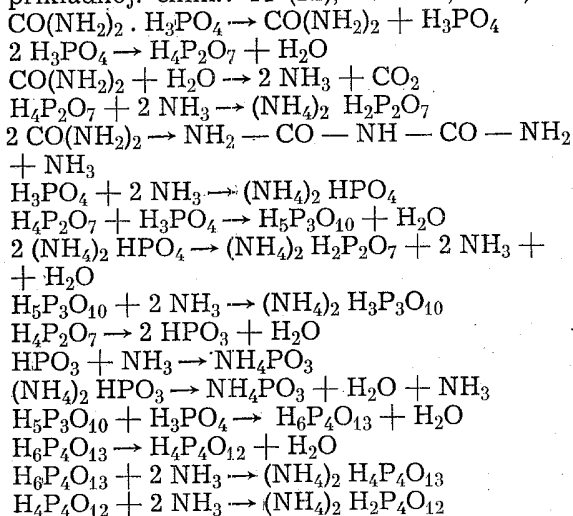
Zistilo sa tiež, že ako teplonosnú látku možno s výhodou použiť kvapalinu, ktorej merná hmotnosť pri pracovnej teplote je vyššia než je priemerná merná hmotnosť produktu reakcie — spenenej taveniny.

Dá sa predpokladať, že za uvedených podmienok základné reakcie prebiehajúce v dehydratujúcej reakčnej zmesi možno znázorniť pri značnom zjednodušení touto schémou:



[SHIRO U. a kol.: J. Chem. Soc. Japan Industr. Chem. Sec. 66, 5, 586—589 (1963)].

Alebo podľa novších prác, založených na poznaní kinetických zákonitostí a analýzy produktov rozkladu fosforečnanu močoviny (SARBAEV, A. N.; GERBERT, G. P.; Žur. prikladnoj. chim.: 44 (12), 2638-43, 1971):



Termický rozklad dihydrogénfosforečnanu urónia je pomerne málo náročný na spotrebu energie. Uvedené reakcie prebiehajú v systéme postrehnuteľnou rýchlosťou už pri teplotách blízkyh teploty topenia kryštalického dihydrogénfosforečnanu urónia (117 °C), pričom významnú časť tepelnej energie potrebnej pre ich priebeh je krytá neutralizačným teplom vznikajúcim pri reakcii kyslo reagujúcej zmesi s amoniakom uvoľneným v dôsledku termického rozkladu pyrolyzujúcej látky.

Závislosť entalpie (ΔH) tepelného rozkladu dihydrogénfosforečnanu urónia od teploty a priemernej — strednej dĺžky fosforečnanového refazca (počtu atómov fosforu viazaných v —P—O—P— refazci) v reakčnom produkte ($\bar{n}$) je uvedená v tabuľke.

$\bar{n}$	ΔH (kJ . mól P_2O_5)		
	teplota (°C)		
	150	175	200
1,4	123,1	140,3	157,8
1,8	105,1	121,4	134,0
2,2	102,6	117,2	128,1
2,6	104,7	118,9	127,3
3,0	125,6	139,0	148,6
3,4	143,6	156,2	166,2
3,8	161,2	181,7	183,4

Obsah kondenzovaných fosforečnanov v reakčnom produkte — tavenine pripravenej spôsobom podľa vynálezu a tým aj jej rozpustnosť vo vode je možno účinne regulovať najmä teplotou teplonosného média, do ktorého sa vnáša dihydrogénfosforečnan urónia a tiež dobou, po ktorú je reakčná zmes vystavená kontaktu s horúcou teplonosnou látkou.

Nasledujúce príklady objasňujú, ale neobmedzujú predmet vynálezu.

Príklad 1

S cieľom určiť základné podmienky termickej molekulárnej dehydratácie dihydrogénfosforečnanu urónia v dôsledku priameho kontaktu tejto látky s kvapalným teplonosným médium predohriatym na požadovanú reakčnú teplotu, urobila sa séria laboratorných pokusov, pričom sa používala modelová aparatura v tomto usporiadaní.

Vertikálne umiestnená sklenená nádoba valcovitého tvaru o svetlosti asi 150 mm bola do výšky asi 400 mm naplnená silikónovým olejom. Ohrev silikónového oleja vo válci zabezpečoval elektrický varič zapojený na sieť cez regulačný systém tak, aby odchylky teploty od nastavenej hodnoty boli minimálne. Skutočná teplota oleja v nádobe reaktora bola kontrolovaná dvoma teplomerami (teplota oleja v blízkosti dna nádoby a pri hladine). V záujme dosiahnutia čo najvyššej teplotnej homogenity silikónového oleja v nádobe a tiež za účelom zlepšenia prestupu tepla, zasahovalo do nádoby miešadlo, ktorého rotor bol umiestnený približne v spodnej tretine výšky nádoby.

Pod hladinu oleja v nádobe ústila rúrková časť násypky, ktorá slúžila na vnášanie kryštalického dihydrogénfosforečnanu urónia (DFU) do reakčného prostredia.

Pokusy sa urobili s kryštalickým DFU, pripraveným z extrakčnej trihydrogénfosforečnej kyseliny tzv. čierneho typu a z technickej prilovanej močoviny.

Používaný fosforečnan močoviny bol špecifikovaný týmto chemickým zložením:

- obsah celkového P_2O_5 : 41,47 %
- obsah celkového dusíka: 17,16 %.

Prvé z urobených pokusov boli zamerané na určenie doby potrebnej na to, aby do reaktora násypkou vnesený kryštalický DFU vplyvom rozdielov v mernej hmotnosti medzi termicky nespracovaným kryštalickým DFU, reakčným produktom a používaným horúcim teplonosným médium bol po aspoň čiastočnom roztavení a prereagovaní vynesenský na hladinu teplonosného média.

Experimentálne určené údaje sú uvedené v tabuľke č. 1.

Tabuľka č. 1

Po-kus č.	Teplota silikónového oleja (°C)		Hmotnostné množstvo kryšt. DFU vneseného do silikónového oleja (g)	Doba potrebná na vynesenie reakčného produktu (spenenie taveniny) na hladinu oleja	
	pod hladinu	na dne		na celú návažku DFU (min.)	na 1g DFU (s. g DFU ⁻¹)
1	132	139	55	10	10,9
2	150	156	55	4	4,4

V ďalšej sérii pokusov sa sledoval vplyv teploty kvapalného teplotnosného média a doby zotrvania reakčnej zmesi v teplotnosnom médiu na základné chemické vlastnosti produktu — taveniny obsahujúcej kondenzované fosforečnany amónne.

Prehľad rozhodujúcich parametrov ako i dosiahnutých výsledkov je súhrnne uvedený v tabuľke č. 2.

Tabuľka č. 2

Číslo pokusu	Hmotnostné množstvo kryšt. DFU vneseného do vytemperovaného sil. oleja (g)	Priemerná teplota teplosného média (°C)		Celková doba expozície DFU (min.)	Chemická špecifikácia získaných vzoriek tavením						Konverzia PO ₄ na kondenzované fosfáty (%)
		v blízkosti hladiny	pri dne nádoby		obsah dusíka (% N)			obsah fosforečných zložiek (% P ₂ O ₅)			
					celkový	amidičný	amoniakálny	celkový	orto-fosf.	kondenzované formy	
3	25	151	157	5	15,66	10,30	5,36	47,65	26,12	21,53	45,2
4	25	151	157	15	16,08	9,50	6,58	46,99	23,35	23,64	50,3
5	23	151	157	30	17,42	6,14	11,28	48,14	10,33	37,81	78,5
6	26	130	134	15	12,93	8,86	5,07	36,88	24,29	12,59	34,1
7	28	130	134	30	16,10	8,40	7,70	40,05	18,98	21,07	52,6
8	27	130	134	60	16,87	7,72	9,15	45,62	14,69	30,93	67,8

PREDMET VYNÁLEZU

1. Spôsob prípravy kondenzovaných fosforečnanov amónnych termickým spracovaním dihydrogénfosforečnanu urónia pri teplote od 110 °C do 250 °C bez alebo v prítomnosti amoniaku, vyznačujúci sa tým, že kryštalický a/alebo roztavený a/alebo rozpustený dihydrogénfosforečnan urónia $[\text{CO}(\text{NH}_2)(\text{NH}_3)] \cdot \text{H}_2\text{PO}_4$ sa, prípadne za súčasného prídavku amoniaku, uvedie do

priameho kontaktu s kvapalnou a/alebo plynnou teplotnosnou látkou zahriatou na teplotu od 110 °C do 250 °C.

2. Spôsob podľa bodu 1, vyznačujúci sa tým, že ako teplotnosná látka sa použije kvapalina, ktorej merná hmotnosť pri pracovnej teplote je vyššia než je priemerná merná hmotnosť reakčného produktu.