



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

257373
(11) (B1)

[51] Int. Cl.⁴
C 05 B 7/00

[22] Prihlášené 11 11 86

[21] (PV 8158-86.Z)

[40] Zverejnené 17 09 87

[45] Vydané 15 12 88

[75]

Autor vynálezu

GABČO MILAN ing. CSc., TEREN JÁN ing. CSc., HUTÁR EDUARD ing.,
HARMANIAK IVAN ing., BRATISLAVA, HEGNER PAVEL ing. CSc.,
ÚSTÍ nad Labem, ŠTEC BORIS ing., VÁŽNY EMIL dipl. tech., BRATISLAVA

(54) Spôsob výroby taveniny kondenzovaných fosforečnanov amónnych

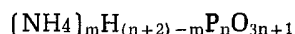
1

2

Riešenie sa týka spôsobu výroby taveniny kondenzovaných fosforečnanov amónnych vznikajúcich vysokoteplotnou neutralizáciou fosforečnej kyseliny amoniakom. Kontinuálnej vysokoteplotnej neutralizácii amoniakom sa podrobí horúci produkt reakcie fosforečnej kyseliny s oxidmi fosforu vznikajúcimi pri horení elementárneho fosforu. Na každý hmotnostný diel oxidu fosforečného dávkovaného do procesu vo forme fosforečnej kyseliny sa do reakcie dávkuje 0,02 až 0,80 hmotnostných dielov elementárneho fosforu a 0,14 až 0,44 hmotnostných dielov amoniaku.

Vynález sa týka spôsobu výroby taveniny kondenzovaných fosforečnanov amónnych simultánne prebiehajúcou vysokoteplotnou neutralizáciou a dehydratáciou fosforečnej kyseliny, alebo roztokov kyslých fosforečnanov amónnych vo fosforečnej kyseline, s plynným amoniakom.

Tavenina polykondenzovaných fosforečnanov amónnych sumárneho vzorca



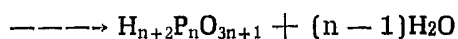
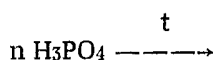
je jednou zo základných východiskových látok pre prípravu koncentrovaných viacčlôvkových čírych a suspenzných kvapalných hnojív, detergentov, zahusťovadiel, retardérov horenia, inhibítorov korózie a tiež niektorých aditívov používaných v súvislosti so zušľachťovaním textílií.

V súčasnosti sú známe viaceré spôsoby prípravy taveniny polykondenzovaných fosforečnanov amónnych. Najprepracovanejšie a najrozšírenejšie sú spôsoby, základom ktorých je atmosférická tlaková, alebo vákuová neutralizácia polyfosforečných tzv. superfosforečných kyselín amoniakom, alebo spôsoby základom ktorých je reakcia trihydrogénfosforečných kyselín rôznej koncentrácie a čistoty koncentrovaným amoniakom.

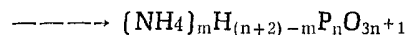
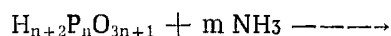
Klasické postupy výroby sa zakladajú na neutralizácii polyfosforečnej, tzv. superfosforečnej kyseliny ($\text{H}_{n+2}\text{P}_n\text{O}_{3n+1}$) amoniakom. Z množstva rôzne modifikovaných spôsobov výroby tohoto druhu možno uviesť napríklad postupy chránené patentovými spismi: USA pat. č. 3 484 192, 3 537 814, 3 572 990, 3 645 674, 3 687 618, 3 544 298, 3 676 101, 3 734 708, 3 775 534, 3 939 255, 3 947 261, 3 950 495 a 4 011 300.

Hoci taveninu kondenzovaných fosforečnanov amónnych (KFA) po prvý raz pokusne v priemyselnom meradle pripravili v súvislosti s prípravou kvapalného hnojiva typu 11—33—0 už v roku 1957 vo WEST KENTACKY LIQUID FERTILIZER COMPANY v Hopkinsville (USA), prevažná väčšina výrobcov, tzv. základných dusíkato-fosforečných kvapalných hnojív polyfosforečnanového typu ešte i v súčasnosti používa pri ich príprave procesy, ktorých základom je neutralizácia polyfosforečnej, tzv. superfosforečnej kyseliny čpavkovou vodou alebo plynným amoniakom. Proces výroby KFA neutralizáciou polyfosforečnej kyseliny amoniakom možno zjednodušiť znázorniť takto:

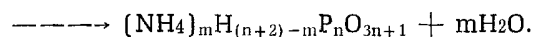
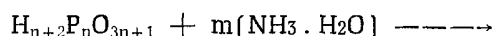
1. stupeň — príprava polyfosforečnej, tzv. superfosforečnej kyseliny termickou dehydratáciou trihydrogénfosforečnej kyseliny



2. stupeň — neutralizácia polyfosforečnej kyseliny



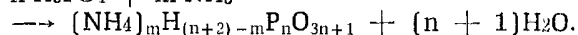
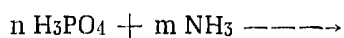
alebo



V súčasnosti asi 70 výrobní v USA, 7 veľkokapacitných jednotiek v ZSSR a minimálne 4 závody vo Francúzsku vyrábajú kvapalnú hnojivo typu 10—34—0 zo superfosforečnej kyseliny, pripravenej poväčšine koncentrovaním prečistenej H_3PO_4 výrobnej tzv. mokrym spôsobom — extrakčnej H_3PO_4 .

Základom modernejších a hlavne v poslednom období rozširujúcich sa výrobných postupov taveniny polykondenzovaných fosforečnanov amónnych je vysokoteplotná neutralizácia a simultánne prebiehajúca dehydratácia trihydrogénfosforečných kyselín (H_3PO_4) koncentrovaným amoniakom.

Simultánne prebiehajúcu neutralizáciu a molekulárnu dehydratáciu reakčnej zmesi možno znázorniť reakčnou schémou:



Z veľkého počtu vynálezov týkajúcich sa uvedenej problematiky možno uviesť napríklad tieto: USA pat. č. 3 382 059, 3 375 063, 3 420 624, 3 464 808, 3 723 086, 3 503 706, 3 649 175, 3 650 727, 3 788 817, 3 554 728, 3 562 778, 3 677 734, 3 733 191, 3 949 058, 4 041 133, 3 540 874, 3 446 581, 3 492 087, 3 539 327, 3 502 441, 3 917 475, 3 988 140 a 4 104 362, francúzske pat. č. 1 493 803 a 2 009 787, čs. autorské osvedčenia č. 180 802, 199 819, 205 849, 210 335 a 216 856.

Aj keď obidva typy technologických postupov umožňujú prípravu taveniny polykondenzovaných fosforečnanov amónnych ich priemyselné využitie je obvykle komplikované hlavne v dôsledku niektorých z týchto nevýhod:

— procesy prvého typu sú náročné na spotrebu energie a ich využitie vyžaduje používanie špeciálnych konštrukčných materiálov, ako aj špeciálnych a investične nákladných strojno-technologických zariadení;

— technológie základom ktorých je spracovávanie trihydrogénfosforečnej kyseliny obvykle neposkytujú produkty takej kvality ako procesy zakladajúce sa na spracovávaní polyfosforečnej, tzv. superfosforečnej

kyseliny a často tiež nezaručujú rovnakú úroveň prevádzkovej istoty.

V uplynulom období bola viacerými autormi študovaná molekulárna dehydratácia monofosforečnanov v prítomnosti močoviny, alebo tiomočoviny, ktorá plnia funkciu kondenzačného činidla. Procesy tohoto typu sú obsahom napríklad týchto vynálezov:

Autorské osvedčenie ZSSR č. 420 602 (1974), patenty NSR č. 2 308 408 (1974), 1 925 068, (1969), 1 228 593, (1963), DAS č. 1 198 335; japonské patenty č. 47 — 30 033 (1972), 39 960 (1969), 46 — 37 664 (1974); francouzské patenty č. 1 533 272 (1968), 1 461 027 (1966), 1 471 510 (1967), 1 437 486 (1966), patenty USA č. 3 397 035 (1968), 3 586 495 (1971), 3 495 937 (1970), 3 419 349 (1968); belgické patenty č. 674 161 (1966), 677 866 (1966) a britský patent č. 1 182 395 (1970).

Procesy, základom ktorým je dehydratačná schopnosť oxidov síry, alebo produktov ich polymerizačných, alebo hydratačných reakcií, resp. kombinácie ich využitia spolu s močovinou alebo tiomočovinou sú predmetom čs. autorského osvedčenia č. 237 462 a 249 214.

Teraz sa zistilo, že taveninu kondenzovaných fosforečnanov amónnych je možné vyrobiť spôsobom podľa navrhovaného riešenia. Predmetom vynálezu je spôsob výroby taveniny kondenzovaných fosforečnanov amónnych vznikajúcich vysokoteplotnou neutralizáciou extrakčnej fosforečnej kyseliny, alebo jej zmesi s termickou fosforečnou kyselinou amoniakom. Spôsob sa vyznačuje tým, že kontinuálnej vysokoteplotnej neutralizácii amoniakom, za simultánne prebiehajúcej dehydratácie reakčnej zmesi, sa podrobí horúci reakčný produkt fosforečnej kyseliny s oxidmi fosforu, ktoré vznikajú pri horení elementárneho fosforu. Pri tom na každý hmotnostný diel oxidu fosforečného dávkovaného vo forme extrakčnej fosforečnej kyseliny, alebo jej zmesi s termickou fosforečnou kyselinou sa do reakcie dávkuje 0,02 až 0,80 hmotnostných dielov elementárneho fosforu a 0,24 až 0,44 hmotnostných dielov amoniaku. Výhodou navrhovaného spôsobu výroby taveniny kondenzovaných fosforečnanov amónnych v porovnaní s doteraz známymi spôsobmi výroby je predovšetkým skutočnosť, že sa ekonomicky využije reakčné teplo uvoľnené pri horení fosforu (Q_1) a hydratačnou reakciou vznikajúceho oxidu fosforečného (Q_2). Podľa údajov v B. P. Melnik, Inžiniersky spravodník po technológii neorganických veščestv, Izd. Chimija, Moskva 1975 je $Q_1 = 24\,310$ kJ/kg fosforu a $Q_2 = 3\,274$ kJ/kg fosforu. Uvedená výhoda sa prejaví v znížení surovinovej náročnosti výroby, resp. v zlepšení kvality produktov vyrábaných na báze kondenzovaných fosforečnanov amónnych.

Spôsob výroby taveniny kondenzovaných fosforečnanov amónnych ozrejmuje, ale nijako neobmedzuje predmet vynálezu, nasledujúce príklady.

Príklad 1

Do modelového laboratórneho rúrového reaktora sa dávkovalo priemerne 60 g/min extrakčnej trihydrogénfosforečnej kyseliny obsahujúcej 52,04 % P_2O_5 o teplote cca 20 °C priemerne 2,16 g/min roztaveného bieleho fosforu o teplote 75 až 80 °C, cca 1,2 násobný prebytok vzduchu v porovnaní so stechiometriou rovnice $P_4 + 5 O_2 \rightarrow 2 P_2O_5$. V reaktore vznikajúca parokvapalinová zmes o teplote 142 až 167 °C sa neutralizovala plynným amoniakom, ktorý sa do reaktora dávkoval v množstve priemerne 123,5 g/min. Pri teplote 228 až 242,5 °C vznikla tavenina nasledovného zloženia:

celkový obsah P_2O_5 —	62,32 %
celkový obsah N —	11,92 %

Obsah P_2O_5 v kondenzovanej forme — 59,8 % z celkového P_2O_5 .

Príklad 2

Do modelového zariadenia zhodného s príkladom 1 sa dávkovalo pri laboratórnej teplote (cca 20 °C) priemerne 36 g/min extrakčnej H_3PO_4 obsahujúcej 52,04 % P_2O_5 , priemerne 22 g/min termickej H_3PO_4 obsahujúcej 56,88 % P_2O_5 , priemerne 138 g/min H_2O , priemerne 24,5 g roztaveného bieleho fosforu o teplote 75 až 80 °C a priemerne 0,16 m³/min vzduchu. Uveľneným reakčným teplom vznikajúca parokvapalinová zmes o teplote 158 až 173 °C sa neutralizovala plynným amoniakom, dávkovaným do zariadenia v množstve 14,8 g/min. Pri teplote 259 až 288 °C vznikajúca tavenina mala nasledovné zloženie:

celkový obsah P_2O_5 —	64,08 %
celkový obsah N —	11,88 %
obsah P_2O_5 v kondenzovanej forme —	68,1 %

Uvedeným postupom pripravená tavenina sa použila (rozpúšťaním v H_2O za prípravku NH_3) na prípravu kvapalného hnojiva typu 10—34—0 nasledovného zloženia:

celkový obsah N —	10,18 %
celkový obsah P_2O_5 —	34,35 %
podiel P_2O_5 v kondenzovanej forme —	62,0 %
pH (1 %-ný vodný roztok) —	6,42
merná hmotnosť —	1,41 g/cm ³

Príklad 3

Do modelového zariadenia zhodného s príkladmi 1 a 2 sa dávkovalo priemerne 180 g/min extrakčnej H_3PO_4 obsahujúcej 55,88 % P_2O_5 o teplote cca 20 °C, priemerne 2,5 g/min roztaveného bieleho fosforu pri teplote 75 až 70 °C a 0,013 m³/min vzduchu. Vznikajúca parokvapalinová zmes o teplo-

te 138 až 146 °C sa neutralizovala amoniakom dávkavným v množstve priemerne 39,5 g/min. Pri teplote 198 až 215 °C sa pripravila tavenia nasledovného zloženia:

celkový obsah P_2O_5 —	58,2 %
celkový obsah N —	10,6 %
obsah P_2O_5 v kondenzovanej forme —	41,3 %

PREDMET VYNÁLEZU

Spôsob výroby taveniny kondenzovaných fosforečnanov amónnych vznikajúcej vysokoteplotnou neutralizáciou extrakčnej fosforečnej kyseliny, alebo jej zmesi s termickou fosforečnou kyselinou amoniakom, vyznačujúci sa tým, že kontinuálnej vysokoteplotnej neutralizácii amoniakom, za simultánne prebiehajúcej dehydratácie reakčnej zmesi, sa podrobí horúci reakčný produkt fosforečnej kyseliny s oxidom fos-

foru, ktoré vznikajú pri horení elementárneho fosforu, pričom na každý hmotnostný diel oxidu fosforečného dávkovaného do procesu vo forme extrakčnej fosforečnej kyseliny, alebo jej zmesi s termickou fosforečnou kyselinou sa do reakcie dávkuje 0,02 až 0,80 hmotnostných dielov elementárneho fosforu a 0,24 až 0,44 hmotnostných dielov amoniaku.