



Wirtschaftspatent

ISSN 0433-6461

(11)

2000 830

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Aenderungsgesetzes  
zum Patentgesetz

Int.Cl.<sup>3</sup>

3(51) C 05 C 9/00

AMT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veroeffentlicht

21) WP C 05 C/ 2316 020

(22) 09.07.81

(44) 16.03.83

71) siehe (72)

72) GRAUSS, HERBERT, DR. DIPL.-CHEM.; SCHADE, HEINZ, DIPL.-CHEM.;  
RICHTER, HERFRIED, DR. DIPL.-CHEM.; DIECKOW, HEINZ, DD;

73) siehe (72)

74) VEB STICKSTOFFWERK PIESTERITZ FACHABTEILUNG FN 4602 WITTENB.-PIESTER. STRASSE DER  
NEUERER

54) VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON NPK-DUENGEMITTELN MIT N-DEPOTWIRKUNG

57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von NPK-Düngemitteln mit N-Depotwirkung, die auf dem Gehalt an Kondensationsprodukten von Harnstoff mit Aldehyden der Kettenlänge  $C \geq 2$  basiert. Ziel und Aufgabe der Erfindung ist es, die Erzeugung des Harnstoff-Aldehyd-Kondensats und die Einarbeitung der Phosphor- und Kaliumkomponente ohne Zugabe von Wasser oder eines anderen Lösungsmittels durchzuführen. Erfindungsgemäß wird die Phosphor- und Kaliumkomponente unmittelbar nach erfolgter Umsetzung des Harnstoffs mit dem Aldehyd bei einer Temperatur von  $\geq 50^\circ\text{C}$  der N-haltigen Maische zugemischt. Durch die Erfindungsgemäße Verfahrensweise wird der Aufwand für die Trocknung der Endprodukte wesentlich verringert sowie die Raum-Zeit-Ausbeute bei der Harnstoff-Aldehyd-Kondensation verbessert.

231602 0

Verfahren zur Herstellung von NPK-Düngemitteln mit  
N-Depotwirkung

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft die Herstellung von NPK-Düngemitteln mit N-Depotwirkung, die auf dem Gehalt an Umsetzungsprodukten von Harnstoff mit Aldehyden der Kettenlänge  $C \geq 2$  basiert.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es sind Verfahren zur Herstellung von NPK-Düngemitteln bekannt, bei denen Kondensationsprodukte von Harnstoff mit Aldehyden der Kettenlänge  $C \geq 2$  mit anderen Düngesalzen kombiniert werden. DE-AS 1.467.376 beinhaltet ein Verfahren, bei dem feste Harnstoff-Aldehyd-Kondensationsprodukte unter Zusatz von Wasser und Magnesiumsalzen gemeinsam mit anderen Düngemitteln, wie Ammonnitrat, Ammonphosphat, Dikalziumphosphat und Kaliumsulfat granuliert werden. Aus DE-OS 2.164.336 ist bekannt, festes Harnstoff-Aldehyd-Kondensat unter Zusatz von Bindemitteln, wie Talcum und Methylzellulose, zu tablettieren. Den genannten Verfahren ist eigen, daß sie auf den Einsatz fester Harnstoff-Aldehyd-Kondensationsprodukte beruhen, die zuvor in einem gesonderten Verfahrensgang hergestellt werden müssen. Es ist weiterhin bekannt, Harnstoff in Gegenwart von Ammonium-, Kalium-, Kalzium- oder Magnesiumphosphaten und ge-

gebenenfalls Kalisalzen und unter Zugabe von Wasser mit Aldehyden, die mindestens 2 C-Atome enthalten, umzusetzen (DD-PS 120.646). Dieses Verfahren weist den Nachteil auf, daß zusätzlich Wasser in das Reaktionssystem eingebracht werden muß, dessen Entfernung bei der Trocknung des NPK-Düngers einen hohen Energieaufwand erfordert. Weiterhin wird durch die Anwesenheit der übrigen Düngerkomponenten während der Harnstoff-Aldehyd-Kondensationsreaktion diese verlangsamt und durch Nebenreaktionen des Harnstoffs die Ausbeute an Depot-Stickstoff verringert. Nach DE-AS 2.164.732 wird die Harnstoff-Aldehyd-Kondensation in wäßriger Phase und in Gegenwart eines Inertstoffes vorgenommen, danach erfolgt der Zusatz weiterer Düngesalze. Auch dieses Verfahren weist den Nachteil eines hohen Energieaufwandes für die Trocknung auf, der aus der Durchführung der Umsetzung in wäßrigem Medium resultiert.

#### Ziel der Erfindung

Ziel der vorliegenden Erfindung ist es, ein Verfahren zur Herstellung von NPK-Düngemitteln mit N-Depotwirkung auf Basis der Umsetzungsprodukte von Harnstoff mit Aldehyden der Kettenlänge  $C \geq 2$  vorzuschlagen, das die Mängel und Nachteile des Standes der Technik nicht aufweist.

#### Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, die Erzeugung des Harnstoff-Aldehyd-Kondensats und die Einarbeitung der Phosphor- und Kaliumkomponente ohne Zusatz von Wasser oder eines anderen Lösungsmittels durchzuführen und damit den Aufwand für die Trocknung des Endproduktes wesentlich zu senken sowie die Raum-Zeit-Ausbeute bei der Harnstoff-Aldehyd-Kondensation zu verbessern.

Es wurde gefunden, daß der Herstellungsprozeß von NPK-Düngemitteln mit N-Depotwirkung auf der Basis der Umsetzung von Harnstoff mit Aldehyden der Kettenlänge  $C \geq 2$  ent-

scheidend verbessert werden kann, wenn die Phosphor- und Kaliumkomponente unmittelbar nach erfolgter Umsetzung des Harnstoffs mit dem Aldehyd der N-haltigen Maische zugesetzt wird. Die Harnstoff-Aldehyd-Kondensation wird in saurem Medium bei einer Reaktionstemperatur von  $\geq 50^{\circ}\text{C}$  durchgeführt, wobei das Einsatzmolverhältnis Aldehyd : Harnstoff = 1 : 1 - 1,5 beträgt. Als Aldehyde kommen insbesondere Crotonaldehyd, Isobutyraldehyd und Acetaldehyd zum Einsatz. Die Umsetzung des Harnstoffs mit dem Aldehyd erfolgt unter Verwendung von Apparaturen, die eine innige Durchmischung der Komponenten bewirken. Die Zugabe von Wasser oder eines anderen Lösungsmittels zum Reaktionsgemisch ist nicht erforderlich. Wasserzusätze in der Größenordnung von  $\geq 2$  Gew.-Teilen pro 10 Gew.-Teile Harnstoff wirken sich negativ auf die Konsistenz des Reaktionsproduktes aus. Unter diesen Bedingungen bilden sich breiige Massen, die die Förderfähigkeit der Maische herabsetzen und zu Verstopfungen und Anbackungen in den Reaktionsapparaten führen.

Durch die erfindungsgemäße Verfahrensweise wird eine verbesserte Raum-Zeit-Ausbeute erreicht. Untersuchungen ergaben, daß bei der Umsetzung von Crotonaldehyd mit Harnstoff im Molverhältnis 1 : 1,25 und einer Temperatur von 65 - 75  $^{\circ}\text{C}$  in einem Intensivmischer von 500 l Inhalt bereits nach 30 min ein Umsetzungsgrad von  $> 99\%$ , bezogen auf den Aldehyd, resultiert. Wird die Umsetzung dagegen unter gleichen Bedingungen, jedoch in Gegenwart von 50 Gew.-% an Phosphor- und Kalisalzen durchgeführt, so beträgt der Umsetzungsgrad nach 30 min nur 53 - 65 % bzw. 72 - 77 % nach 150 min.

Die Beimischung der Phosphor- und Kaliumkomponente sowie gegebenenfalls von Sekundär- und Mikronährstoffen, wie Verbindungen, die die Elemente Magnesium, Kalzium, Bor, Mangan, Kupfer, Eisen, Zink, Molybdän und Kobalt enthalten, erfolgt unmittelbar nach Beendigung der Harnstoff-Aldehyd-Kondensationsreaktion bei Temperaturen  $\geq 50^{\circ}\text{C}$  und unter Ausnutzung des bei der Kondensationsreaktion

freigesetzten Wassers. Unter diesen Bedingungen wird eine rasche Homogenisierung erreicht.

Als Phosphor- und Kaliumkomponente werden die gebräuchlichen P- und K-Düngemittel, wie Superphosphat, Doppel-superphosphat, Dikalziumphosphat, Monoammoniumphosphat, Diammoniumphosphat oder Alkalithermophosphat und Kalium-chlorid oder Kaliumsulfat eingesetzt. Die NPK-Mischung kann nach bekannten Verfahren, gegebenenfalls unter Zu-satz von Feinkorn von der Endabsiebung, zu einem granu-lierten Düngemittel aufgearbeitet werden.

Die Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens bestehen darin, daß die Harnstoff-Aldehyd-Kondensationsreaktion mit der Komplettierung des Düngemittels durch Zusatz der Phosphor- und Kaliumkomponente in zweckmäßiger Weise kom-biniert wird. Da hierbei eine Zugabe von Wasser nicht erforderlich ist, ergibt sich gegenüber den bekannten Verfahren ein wesentlich geringerer Aufwand für die Trock-nung der Endprodukte.

Die Erfindung soll nachstehend anhand eines Ausführungs-beispiels näher erläutert werden.

#### Ausführungsbeispiel

In einem Intensivmischer werden 196 kg Harnstoff in fester Form vorgelegt. Nach Ansäuern der Masse durch Zusatz von 5 kg konzentrierter Schwefelsäure werden 110 kg Crotonal-dehyd (80 %ig) hinzudosiert, wobei im Verlaufe der Umset-zungsreaktion die Temperatur auf 66 - 73 °C ansteigt. Nach einer Reaktionsdauer von 20 min werden bei einer Temperatur von 68 - 54 °C 150 kg Superphosphat und 110 kg Kaliumsul-fat eingemischt. Die NPK-Mischung weist einen Gehalt an freiem Crotonaldehyd von < 0,1 % auf. Nach Trocknung der NPK-Mischung wird ein Endprodukt folgender Zusammensetzung erhalten:

Stickstoff (N-Gesamt)	17,6 %
Stickstoff (N-kaltwasserunlöslich)	11,8 %
Stickstoff (N-heißwasserunlöslich)	0,4 %
Phosphat ( $P_2O_5$ -zitronensäurelöslich)	6,1 %
Kalium ( $K_2O$ )	10,8 %

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Herstellung von NPK-Düngemitteln mit N-Depotwirkung durch Umsetzung von Harnstoff mit Aldehyden der Kettenlänge  $C \geq 2$  und Kombination mit phosphor- und kaliumhaltigen Düngesalzen, dadurch gekennzeichnet, daß der Harnstoff in fester Form mit dem Aldehyd umgesetzt wird und die Phosphor- und Kaliumkomponente unmittelbar nach erfolgter Umsetzung des Harnstoffs mit dem Aldehyd der N-haltigen Maische zugesetzt werden.
2. Verfahren nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung des Harnstoffs mit dem Aldehyd und der Zusatz der Phosphor- und Kaliumkomponente bei Temperaturen  $\geq 50^{\circ}\text{C}$  erfolgen.
3. Verfahren nach Punkt 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Aldehyd Crotonaldehyd, Isobutyraldehyd oder Acetaldehyd im Molverhältnis Aldehyd : Harnstoff wie 1 : 1 - 1,5 eingesetzt werden.
4. Verfahren nach Punkt 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Phosphorkomponente Superphosphat, Doppelsuperphosphat, Dikalziumphosphat, Monoammoniumphosphat, Di-ammoniumphosphat oder Alkalithermophosphat und als Kaliumkomponente Kaliumchlorid oder Kaliumsulfat eingesetzt werden.
5. Verfahren nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß gemeinsam mit der Phosphor- oder Kaliumkomponente Sekundär- und Mikronährstoffe, wie Verbindungen, die die Elemente Magnesium, Kalzium, Bor, Mangan, Kupfer, Eisen, Zink, Molybdän, Kobalt enthalten, eingebracht werden.