



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

216427

(11)

(B1)

(22) Prihlášené 10 11 80

(21) (PV 7562-80)

(40) Zverejnené 31 12 81

(45) Vydané 01 06 85

(51) Int. Cl.³
C 05 B 7/00

(75)

Autor vynálezu

TEREN JÁN, ing., HUTÁR EDUARD ing., NÁDVORNÍK ROBERT ing.
CSc., HERMANN LUBOMÍR, JUHÁS MILAN ing., BRATISLAVA, NOVÁK
JOZEF ing., PEZINOK

(54) Spôsob výroby kryštalického dihydrogénfosforečnanu

Spôsob prípravy kryštalického dihydrogénfosforečnanu urónia z reakčnej zmesi vznikajúcej homogenizáciou trihydrogénfosforečnej kyseliny s močovinou a prípadne vodnými roztokmi alebo suspenziami obsahujúcimi močovinu a) alebo zlúčeniny charakterizované PO_4 skupinou, kryštalizáciou chladením. Reakčná zmes sa uvedie do priameho styku s chladiacim médium, ktoré sa nemieša, alebo obmedzene mieša s reakčnou zmesou, má teplotu a mernú hmotnosť nižšiu ako je teplota a merná hmotnosť reakčnej zmesi, pričom ochladením vylúčený kryštalický dihydrogénfosforečnan urónia sa oddelí sedimentáciou a) alebo filtráciou a) alebo odstredením a chladiace médium sa po oddelení, ochladení a prípadne skvapalnení vráti späť do výrobného procesu.

Ako chladiace médium sa môže použiť niektorá z anorganických alebo organických látok. Výhodné sú zlúčeniny, ktorých teplota topenia je nižšia ako teplota, na ktorú sa tieto látky ochladia pred stykom s reakčnou zmesou.

Ďalej sú výhodné látky s nízkou teplotou varu, ktoré v styku s reakčnou zmesou zmenia svoje skupenstvo, v dôsledku čoho sa pri ich mernom teple na ochladenie reakčnej zmesi používa tiež ich výparné teplo.

Vynález sa týka spôsobu výroby kryštalického dihydrogénfosforečnanu urónia $[\text{CO}(\text{NH}_2)(\text{NH}_3)^+ \cdot \text{H}_2\text{PO}_4^-]$.

Dihydrogénfosforečnan urónia, označovaný tiež ako fosforečnan močoviny alebo ureafosfát je adičnou zlúčeninou močoviny s kyselinou trihydrogénfosforečnou. Používa sa ako kŕmna prísada do potravy hospodárskych zvierat, ako účinný desikačný prostriedok, ďalej pri výrobe niektorých tuhých a kvapalných viaczložkových hnojív a podobne (nemecký pat. č. 286 491, USA pat. č. 1 440 050, Bull. Soc. Chim. de France 1, No. 5, 1114 (1934). Jeho praktické využitie je podmienené rozvojom priemyselnej veľkovýroby močoviny.

Dihydrogénfosforečnan urónia sa obvykle pripravuje homogenizáciou kyseliny trihydrogénfosforečnej s močovinou v pomeroch blízkych ekvimolárnym. Technologické postupy jeho prípravy a produktov pripravovaných na báze tejto zlúčeniny sú predmetom celého radu ochranných dokumentov napríklad ZSSR aut. osvedčenie č. 166 327, V. Brit. patenty č. 1 149 924, 1 208 632 a 1 397 945, USA patenty č. 3 713 802 (DOS 2 100 413), 3 713 801 (DOS 2 040 561), 3 936 501 (DOS 2 429 030, 3 967 948), Španielsky pat. č. 478 949, ČSSR aut. osvedčenie č. 177 578 a ďalšie.

V súvislosti s výrobou vysokokvalitných kvapalných viaczložkových hnojív na báze komerčných extrakčných fosforečných kyselín sa v období asi posledných piatich rokov rozpracováva tiež proces prípravy kryštalického dihydrogénfosforečnanu urónia zo sústavy $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{H}_3\text{PO}_4$ - voda v National Fertilizer Development Center, TVA, Muscle Shoals, Alabama, USA. Vyvíjaná technológia sa zakladá na kryštalizácii chladením v dvoch stupňoch cirkuláciou reakčnej zmesi na špirálové výmenníky tepla - chladiče špeciálnej konštrukcie, aby sa čo najviac obmedzilo usadzovanie inkrustov na teplovýmenných plochách. I keď tento výskum možno označiť za úspešný, stupeň kryštalizácie vyžaduje presné a náročné dodržiavanie podmienok chladenia reakčnej zmesi (New Development in Fertilizer Technology - 12th Demonstration, October 18-19, 1978 - NFDC-TVA, Muscle Shoals, Alabama).

Súhrnne možno konštatovať, že problém inkrustácie teplovýmenných plôch je vo väčšej, menšej miere spoločný pre všetky spôsoby prípravy dihydrogénfosforečnanu urónia kryštalizáciou chladením cez teplovýmennú plochu napriek tomu, že väčšina známych procesov výroby uvedený problém do určitej miery rieši. Požadovanú prevádzkovú istotu je ťažké zaistiť najmä pri kolísaní kvality spracovávaných surovín.

Teraz sa zistilo, že kryštalický dihydrogénfosforečnan urónia možno výhodne pripraviť z reakčnej zmesi vznikajúcej homogenizáciou trihydrogénfosforečnej kyseliny s močovinou a prípadne vodnými roztokmi alebo suspenziami obsahujúcimi močovinu a) alebo zlúčeniny charakterizované

PO_4 -skupinou, kryštalizáciou chladením podľa vynálezu. Podstata vynálezu spočíva v tom, že reakčná zmes sa uvedie do priameho styku s chladiacim médiom, ktoré sa nemieša, alebo obmedzene mieša s reakčnou zmesou a má teplotu a mernú hmotnosť nižšiu ako je teplota a merná hmotnosť reakčnej zmesi. Ochladením vylúčený kryštalický dihydrogénfosforečnan urónia sa oddelí sedimentáciou a) alebo filtráciou a) alebo odstredením. Chladiace médium sa môže po oddelení, ochladení a prípadne skvapalnení vrátiť späť do výrobného procesu.

Ako chladiace médium sa môže použiť niektorá z anorganických alebo organických látok. Osobitne výhodné je použiť zlúčeniny, ktorých teplota topenia je nižšia než teplota, na ktorú sa tieto látky ochladia pred stykom s reakčnou zmesou (napríklad benzén, toluén, xylén, cyklohexán, chlórbenzén, benzín, petrolej, nafta a ďalšie).

Výhodné je použiť látky s nízkou teplotou varu, ktoré v styku s reakčnou zmesou zmenia svoje skupenstvo - prejdú na plynnú fázu, v dôsledku čoho sa popri ich mernom teple na ochladenie reakčnej zmesi používa tiež ich výparné teplo a umožňuje sa práca s podstatne menším hmotnostným pomerom medzi používaným chladiacim médiom a chladenou reakčnou zmesou (napríklad kvapalný alebo tuhý CO_2 , metán, propán, bután, dichlórfluórmétán, trichlórfluórmétán, difluór-dichlórmetán, fluórchlórmetán, 1,2-difluóretán - etyléndifluorid, difluórmétán a ďalšie). Spôsob prípravy kryštalického dihydrogénfosforečnanu urónia podľa vynálezu má v porovnaní so známymi procesmi celý rad strojno-technologických, prevádzkových a energetických predností spočívajúcich v zjednodušení strojno-technologického usporiadania výrobného procesu, v praktickom vylúčení možnosti tvorby inkrustov na chladiacich plochách a v dosiahnutí vysokého stupňa účinku chladiaceho média. Okrem toho je možné prípravu uskutočniť kontinuálne. Ideová schéma prípravy kryštalického dihydrogénfosforečnanu urónia je znázornená na pripojenom výkrese - obr. 1. Ďalej uvedené príklady ilustrujú ale neobmedzujú predmet vynálezu.

Príklad 1

V rámci laboratórneho technologického pokusu sa za účinného miešania zhomogenizovalo 2,88 kg komerčnej extrakčnej kyseliny čierneho typu charakterizovanej nasledujúcim chemickým zložením: 55,2 % P_2O_5 ; 0,47 % Al_2O_3 ; 0,39 % Fe_2O_3 ; 0,93 % MgO ; 0,09 % CaO ; 0,46 % F a 4,21 % SO_4 s 1,35 kg technickej prílohavej močoviny obsahujúcej 46,2 % N a 5,77 kg kryštalizačného lúhu z predošlého pokusu, ktorý obsahoval: 9,49 % N; 19,48 % P_2O_5 ; 0,67 % Al_2O_3 ; 0,74 % Fe_2O_3 ; 1,72 % MgO ; 0,59 % F a 7,68 % SO_4 . Teplota kyseliny fosforečnej a kryštalizačného lúhu bola 25 °C. V dôsledku chemickej reakcie medzi močovinou a kyselinou fosforečnou sa teplota reakčnej zmesi zvýšila o 10,2 °C takže maximálna zaznamenaná teplota reakčnej zmesi bola +35,2 °C. Do

takto pripravenej reakčnej zmesi sa potom z tlakového zásobníka zadávkovalo ku dnu reakčnej nádoby také množstvo difluórdichlórmetanu – Cl_2CF_2 („FREON-12“) až sa teplota reakčnej zmesi v dôsledku negatívneho výparného tepla splynújúceho sa difluórdichlórmetanu neznížila na $+20^\circ\text{C}$. Pri tejto hodnote teploty sa reakčná zmes, z ktorej ochladením vykryštalizoval dihydrogénfosforečnan urónia, udržiavala občasným zadávkovaním ďalšieho množstva kvapalného difluórdichlórmetanu asi 30 minút. Oddelením vylúčených kryštálov filtráciou reakčnej zmesi na nuči sa získalo 3,55 kg kryštalického dihydrogénfosforečnanu urónia, obsahujúceho 17,56 % dusíka a 44,08 % P_2O_5 .

Príklad 2

Počas tohoto pokusu sa postupovalo obdobne ako v pokuse č. 1, len s tým rozdielom, že ako kontaktná látka sa použil skvapalnený propán-bután. Splynutím asi 2,4 kg kvapalného propán-butánu sa dosiahlo pri udržiavaní reakčnej zmesi pri teplote cca 20°C prakticky zhodných výsledkov ako u predošlého príkladu.

Príklad 3

Spôsob prípravy dihydrogénfosforečnanu močoviny sa experimentálne overoval v podmienkach kontinuálne vedeného štvrtprevádzkového pokusu.

Použitie zariadenie pozostávalo z týchto vzájomne prepojených častí: prietochného homogenizátora; skleneného kotlíka objemu asi 20 litrov, opatreného bočným prepacom, spodnou výpusťou a teplomerom ($0-100^\circ\text{C}$); chladiča kontaktnej kvapaliny – výparníka kvapalného amoniaku; čerpadla pre cirkuláciu kontaktnej kvapaliny; systému dávkovacích zariadení a vákuovej filtračnej nuče. Do prietochného homogenizátora sa kontinuálne minútovo dávkovalo priemerne: 825 g komerčnej extrakčnej fosforečnej kyseliny tzv. čierneho typu, obsahujúcej 54 % P_2O_5 , 1650 g kryštalizačného líhu získaného počas predchádzajúceho pokusu urobeného za zhodných podmienok a také hmotové množstvo technickej prilovanej močoviny, aby bol zachovaný ekvimolárny pomer medzi dávkovanou kyselinou a močovinou. Počas pokusu sa ako kontaktná kvapalina – bezprostredné chladiace médium, používal benzén (C_6H_6), ktorý po ochladení vo výparníku amoniaku používaného ako chladič bol privádzaný do spodnej tretiny výšky zádrže v sklenenom kotlíku, z ktorého kontinuálne odtekal bočným prepacom. Reakčná zmes bola kontinuálne privádzaná z prietochného homogenizátora – zmiešavača tesne nad hladinu kontaktnej kvapaliny – benzénu v sklenenom kotlíku. V dôsledku rozdielu merných hmotností dochádzalo k pozvoľnému toku reakčnej zmesi smerom zhora nadol oproti kontaktnej kvapaline – benzénu pozvoľne prúdiacemu v opačnom smere. Pritom dochádzalo k pozvoľnému ochladeniu reakčnej zmesi, spojenému s vylučovaním kryštá-

lov fosforečnanu močoviny a k miernemu ohrevu cirkulujúceho benzénu.

Vylúčená tuhá kryštalická fáza spolu s kryštalizačným líhom sa zhromažďovala na dne nádoby, odkiaľ sa v pravidelných časových intervaloch vypúšťala do filtračnej nuče. Intenzita chladenia sa regulovala rýchlosťou cirkulácie benzénu cez chladič, pričom priemerná teplota suspenzie kryštálov na dne nádoby sa udržiavala na hodnote $+18 \pm 2^\circ\text{C}$. Za uvedených podmienok priemerná hodinová kapacita činila 48,5 kg kryštalického fosforečnanu močoviny, pričom na chladenie cirkulujúcej kontaktnej kvapaliny – benzénu bolo potrebné hodinovo odpariť (vo výparníku) cca 11,5 kg kvapalného amoniaku.

Príklad 4

do stojatej nádoby valcovitého tvaru s kužeľovým dnom, opatrenej pomalybežným miešadlom sa z rýchlomiešača predložila homogénna reakčná zmes pripravená zmiešaním

28,84 hmot. % extrakčnej trihydrogénfosforečnej kyseliny tzv. čierneho typu, obsahujúcej 55,2 % celk. P_2O_5 ;

13,47 hmot. % termickej prilovanej močoviny (46,2 % N) a 57,69 hmot. % kryštalizačného líhu získaného separáciou reakčnej zmesi z predošlej šarže.

Cez sklenenú fritu S-1, umiestnenú v kužeľovom dne válcovej nádoby, sa peristaltickým čerpadlom dávkovalo také množstvo podchladenej vymrazovacej kvapaliny, aby teplota reakčnej zmesi postupne klesla na $+18$ až $+20^\circ\text{C}$. Ako vymrazovacia kvapalina bol v tomto pokuse použitý parafinický hydrogenovaný benzén. Podchladený benzén rozptýlený prechodom cez sklenenú fritu do formy malých kvapôčiek stúpá v dôsledku nižšej mernej hmotnosti cez stĺpec reakčnej zmesi, pričom auto miešal a postupne ochladzoval.

Vymrazovacia kvapalina ohriata prechodom cez vrstvu ochladzovanej reakčnej zmesi sa zhromažďovala v hornej časti nádoby, odkiaľ sa kontinuálne odvádzala cez prepac do zberného zásobníka. Kryštály dihydrogénfosforečnanu urónia tzv. fosforečnanu močoviny sa zhromažďovali na dne kryštalizátora, odkiaľ sa spolu s časťou matečného roztoku v pravidelných časových intervaloch odpúšťali na separáciu.

Vyhodnotením pokusu sme určili, že pri chladení reakčnej zmesi uvedeného zloženia na teplotu 20°C bolo potrebné používanou kontaktnou chladiacou kvapalinou priemerne odvádzat 293,3 kJ t. j. 70 kcal tepla na 1 kg získaného kryštalického fosforečnanu močoviny.

Príklad 5

Počas tohoto laboratórneho pokusu sa reakčná zmes, pripravená obdobným spôsobom ako je uvedené v predošlom príklade, ochladila na teplotu $+5^\circ\text{C}$ homogenizáciou s tuhým rozdrteným kyslíčnikom uhličitým, ktorý sa splyňoval na úkor tepla reakčnej zmesi v dôsledku čoho došlo k jej

ochladeniu (výparným teplom $\text{CO}_{2(s)}$). V zhode s údajmi rovnovážnej krivky sústavy : $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ - H_3PO_4 – voda, pre uvedenú teplotu chladenia zmesi, bol výťažok fosforečnanu močoviny získa-

ného oddelením kryštalického produktu od matečného-kryštalizačného lúhu vyšší, ako v predošlom pokuse.

PREDMET VYNÁLEZU

Spôsob prípravy kryštalického dihydrogénfosforečnanu urónia z reakčnej zmesi vznikajúcej homogenizáciou trihydrogénfosforečnej kyseliny s močovinou a prípadne vodnými roztokmi alebo suspenziami obsahujúcimi močovinu a) alebo zlúčeniny charakterizované PO_4 skupinou, kryštalizáciou chladením, vyznačujúci sa tým, že reakčná zmes sa uvedie do priameho styku s chladiacim médium, ktoré sa nemieša, alebo obmedzene mieša

s reakčnou zmesou, má teplotu a mernú hmotnosť nižšiu ako je teplota a merná hmotnosť reakčnej zmesi, pričom ochladením vylúčený kryštalický dihydrogénfosforečnan urónia sa oddeli sedimentáciou a) alebo filtráciou a) alebo odstredením a chladiace médium sa po oddelení, ochladení a prípadne skvapalnení vráti späť do výrobného procesu.

1 výkres

