
Octrooiraad .



⑩ A **Terinzagelegging** ⑪ **8104284**

Nederland

⑲ NL

- ⑤4 **Werkwijze voor het bereiden van magnesiumnitraathexahydraat, alsmede voor het thermisch stabiliseren van ammoniumnitraat onder toepassing van een zo verkregen magnesiumnitraathexahydraat.**
- ⑤1 Int.Cl.³: C01F 5/36, C01C 1/18.
- ⑦1 Aanvrager: Unie van Kunstmestfabrieken B.V. te Utrecht.
- ⑦4 Gem.: Dr. H.B. van Leeuwen c.s.
Octrooibureau DSM
Postbus 9
6160 MA Geleen..

-
- ②1 Aanvraag Nr. 8104284.
- ②2 Ingediend 17 september 1981.
- ③2 --
- ③3 --
- ③1 --
- ⑥2 --

-
- ④3 Ter inzage gelegd 18 april 1983.

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

UNIE VAN KUNSTMESTFABRIEKEN B.V.

Uitvinders: Michael H. WILLEMS te Geleen

Winfried J.W. VERMIJS te Geleen



1

PN 3322

WERKWIJZE VOOR HET BEREIDEN VAN MAGNESIUMNITRAATHEXAHYDRAAT,
ALSMEDE VOOR HET THERMISCH STABILISEREN VAN AMMONIUMNITRAAT ONDER
TOEPASSING VAN EEN ZO VERKREGEN MAGNESIUMNITRAATHEXAHYDRAAT

De uitvinding heeft betrekking op een werkwijze voor het bereiden van magnesiumnitraathexahydraat door omzetten van magnesiumoxide met salpeterzuur in tegenwoordigheid van water. Tevens heeft de uitvinding betrekking op een werkwijze voor het bereiden van thermisch stabiele ammoniumnitraatbevattende korrels onder toepassing van een aldus verkregen magnesiumnitraathexahydraat.

Een werkwijze voor het bereiden van magnesiumnitraathexahydraat uitgaande van magnesiumoxide, salpeterzuur en water is bekend uit het U.S. octrooischrift 1.844.862. Volgens deze bekende werkwijze wordt aan verdund salpeterzuur onder roeren fijnverdeeld magnesiumoxide toegevoegd in een hoeveelheid benodigd voor complete omzetting, waarna men het mengsel laat uitzakken, de vaste stof affiltreert, de resterende oplossing indampt, en tenslotte magnesiumnitraathexahydraat door koelen uitkristalliseert. Een nadeel van deze bekende werkwijze is, dat een groot deel van de met het magnesiumoxide ingebrachte verontreinigingen in oplossing gaan, en vervolgens bij koelen in sterke mate met het gevormde magnesiumnitraathexahydraat uitkristalliseren, zodat een verontreinigd produkt verkregen wordt, dat bovendien moeilijk te filtreren is.

Een ander nadeel van deze werkwijze is, dat bij praktische uitvoering hiervan steeds een overmaat water wordt ingevoerd, die vervolgens weer door verdampen dient te worden verwijderd.

Indien dit produkt wordt toegepast bij het bereiden van thermisch stabiele ammoniumnitraatkorrels veroorzaakt het bovendien ernstige vervuiling van de indampers van de ammoniumnitraatfabriek en geeft, bij een prilmethodiek, aanleiding tot verstoppingen van de spuitopeningen van de prilkop.

8104284

De uitvinding voorziet nu in een werkwijze, waarbij de bovengenoemde nadelen niet of nauwelijks optreden. Dit wordt volgens de uitvinding hierdoor bereikt, dat men

- a) In gesmolten magnesiumnitraathexahydraat, dat een temperatuur boven 90°C heeft, magnesiumoxide suspendeert;
- b) Aan de verkregen suspensie onder roeren een salpeterzuuroplossing toevoegt, onder vorming van verder magnesiumnitraathexahydraat;
- c) Het vloeibare reaktiemengsel filtreert;
- d) Van het als helder filtraat verkregen vloeibare magnesiumnitraathexahydraat een gedeelte, overeenkomend met de ingevoerde hoeveelheid magnesiumoxide, als produkt afvoert;
- e) Het resterende deel benut als vloeibaar medium voor het omzetten van magnesiumoxide met salpeterzuur.

Bij de werkwijze volgens de uitvinding kan men zowel een chemisch zuiver, alsook het in de handel verkrijgbare technische magnesiumoxide toepassen, dat bijvoorbeeld verkregen is door calcineren van natuurlijk magnesiet (MgCO_3) of van Mg(OH)_2 , dat verkregen is door precipitatie van magnesiumverbindingen uit zeewater met dolomiet. Een dergelijk technisch magnesiumoxideprodukt bevat, naast 93-96 gew.-% magnesiumoxide, een aanzienlijke hoeveelheid verontreinigingen, in het bijzonder ijzer- en aluminiumoxiden, en eventueel silica. Voor het verkrijgen van een goede suspensie en vervolgens een snelle chemische omzetting is het van voordeel het magnesiumoxide in fijnverdeelde vorm aan het magnesiumnitraathexahydraat toe te voegen. Bijvoorkeur past men magnesiumoxideprodukt toe, dat een gemiddelde deeltjesgrootte van maximaal 200 μm , in het bijzonder maximaal 100 μm heeft, en dat een specifiek oppervlak groter dan 12 m^2/gram heeft, toe. Hoewel bij de onderhavige werkwijze bij voorkeur magnesiumoxide wordt toegepast, kan in principe ook fijnverdeeld, reactief magnesiumcarbonaat worden toegepast.

Voor het verkrijgen van een homogene suspensie is het verder van voordeel het suspenderen onder voortdurend intensief roeren uit te voeren.

De hoeveelheid magnesiumoxide, die in het magnesiumnitraathexahydraat gesuspendeerd wordt, kan binnen wijde grenzen worden gekozen. Voor een economische procesvoering is het evenwel van belang een zo groot mogelijke hoeveelheid magnesiumoxide in het magnesiumnitraathexahydraat te suspenderen. Deze hoeveelheid dient uiteraard

kleiner te zijn dan de met het oog op de viscositeit van de suspensie maximaal toelaatbare hoeveelheid magnesiumoxide. In het algemeen voegt men een zodanige hoeveelheid toe, dat de magnesiumoxideconcentratie in de verkregen suspensie 5- 25 gew.% bedraagt.

- 5 Volgens de uitvinding wordt aan de resulterende suspensie vervolgens onder roeren een salpeterzuuroplossing toegevoegd. Hierbij wordt de concentratie van de salpeterzuuroplossing zodanig gekozen, dat praktisch alle met het salpeterzuur ingebrachte en tijdens de reaktie gevormde water wordt gebonden als kristalwater in het
- 10 resulterende magnesiumnitraathexahydraat. Gezien de bruto reactievergelijking:
- $$\text{MgO} + 2\text{HNO}_3 + 5\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O},$$
- zou men theoretisch hiervoor een hoeveelheid water benodigen, die overeenkomt met de hoeveelheid water in salpeterzuur met een concentratie van 58,33 gew.-% HNO_3 . Voor praktische doeleinden past men
- 15 een salpeterzuur met een iets lagere concentratie, bijvoorbeeld 53-58 gew.-%, in het bijzonder circa 55 gew.-% HNO_3 , toe, omdat tijdens het toevoegen van het zuur een gedeelte van het ingebrachte water verdampt tengevolge van de optredende, sterk exotherme reactie.

- De temperatuur tijdens het toevoegen van het zuur kan binnen
- 20 ruime grenzen worden gekozen. Minimaal dient deze temperatuur, evenals bij het suspenderen, 90°C te bedragen, omdat bij lagere temperaturen uitkristalliseren van magnesiumnitraathexahydraat optreedt. Omdat bij hoge temperatuur ontleding van het magnesiumnitraathexahydraat tot lagere hydraten optreedt of basische zouten kunnen ontstaan, wordt de
- 25 temperatuur bij voorkeur beneden 120°C gehouden. Gezien de grote hoeveelheid reaktiewarmte die vrijkomt, zal het hiertoe in het algemeen nodig zijn het mengsel tijdens het toevoegen van het zuur te koelen.

- Van groot belang bij de onderhavige werkwijze is de wijze van
- 30 zuurtoevoegen. Gebleken is, dat enerzijds indien de pH door een te hoge zuurdosering (plaatselijk) te laag wordt, verschillende verontreinigingen, met name ijzer- en aluminiumoxiden, oplossen, zodat zij naderhand niet door filtreren kunnen worden afgescheiden, terwijl uiteraard anderzijds bij een onvoldoende zuurdosering een deel van het
- 35 magnesiumoxide niet wordt omgezet.

Omdat gebleken is, dat het filtreren van het mengsel gunstig beïnvloed wordt door een kleine hoeveelheid niet-omgezet

magnesiumoxide, past men bijvoorkeur een zodanige hoeveelheid salpeterzuur toe, dat 92 tot 98 gew.-%, in het bijzonder circa 95 gew.-%, van het ingevoerde magnesiumoxide wordt omgezet in magnesiumnitraathexahydraat.

- 5 Om de problemen klevend aan een te hoge zuurdosering zo veel mogelijk te elimineren, voegt men aan de suspensie bij voorkeur eerst een zodanige hoeveelheid salpeterzuur toe, dat de pH van het verkregen mengsel 6-6,5 bedraagt, waarbij men dit toevoegen met een zodanige doseersnelheid en onder zodanig intensief roeren uitvoert, dat de reaktanten
- 10 homogeen gemengd worden, zodat de pH in het mengsel plaatselijk nergens tot beneden circa 4 daalt en voegt men vervolgens onder roeren langzaam zoveel salpeterzuur toe tot in het mengsel een pH van 5,2-5,8 bereikt is. Deze laatste dosering wordt beëindigd, wanneer de pH-daling in het mengsel, die aanvankelijk proportioneel met de toegevoegde hoeveelheid salpeterzuur verloopt, stopt of zeer langzaam verloopt.
- 15

Het bij deze zuurtoevoeging verkregen vloeibare mengsel wordt vervolgens gefiltreerd, waarbij men er zorg voor draagt, dat de temperatuur boven 90°C gehouden wordt. Gebleken is, dat het mengsel bij-

20 zonder goed te filtreren is, zodat, in tegenstelling met de bekende werkwijzen, toepassing van speciale filterhulpmiddelen overbodig is. Gebleken is, dat het niet-omgezette magnesiumoxide zich hierbij op het filter afzet en dit als het ware met een laag bedekt, op welke laag zich vervolgens praktisch alle verontreinigingen afzetten.

- 25 Van het als helder filtraat verkregen vloeibare magnesiumnitraathexahydraat wordt een gedeelte, overeenkomend met de ingevoerde hoeveelheid magnesiumoxide als produkt afgevoerd, terwijl het resterende deel weer opnieuw gebruikt wordt als vloeibaar medium voor omzetting van magnesiumoxide met salpeterzuur.

- 30 Het als produkt verkregen, vloeibare magnesiumnitraathexahydraat kan in principe voor diverse doeleinden worden toegepast, bijvoorbeeld als zodanig of na menging met kunstmestcomponenten, als, eventueel vloeibare, meststof. Het produkt is ook geschikt om zonder verdere vóórbehandeling te worden omgezet tot bijvoorbeeld lagere
- 35 hydraten.

Het produkt is bij uitstek geschikt voor het stabiliseren van ammoniumnitraatbevattende korrels tegen thermische kristalmodifica-

ties.

Hiertoe wordt volgens de uitvinding aan een ammoniumnitraatbevattende oplossing of -smelt een kleine hoeveelheid van het verkregen vloeibare magnesiumnitraathexahydraat toegevoegd, waarna het verkregen mengsel op op zichzelf bekende wijze, eventueel na indampen, in korrelvorm wordt gebracht. De voor deze stabilisatie toe te voegen hoeveelheid magnesiumnitraathexahydraat kan variëren. In het algemeen voegt men 0,1-1%, in het bijzonder circa 0,5 gew.-%, berekend als magnesiumoxide ten opzichte van de gewichtshoeveelheid ammoniumnitraat, toe. Gebleken is, dat het watergehalte van het verkregen eindprodukt $\leq 0,5$ gew.-% dient te bedragen. Dit kan op bekende wijze, bijvoorbeeld door indampen van het te korrelen vloeibare mengsel of door drogen van het korrelvormige produkt, worden gerealiseerd.

Weliswaar is het thermisch stabiliseren van ammoniumnitraat met behulp van magnesiumnitraat(hydraten) op zich bekend, zie bijvoorbeeld de Britse Octrooischriften 914.606 en 988.095, doch bij deze bekende werkwijzen wordt watervrij magnesiumnitraat of worden lagere hydraten, veelal in oplossing toegepast, ofwel wordt een magnesiumnitraathydraat, dat op een andere wijze dan bij de onderhavige werkwijze bereid is, toegepast.

De uitvinding wordt nader toegelicht in de volgende voorbeelden.

Voorbeeld 1

Aan 600 gram gesmolten $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, dat een temperatuur van 95°C had, werd 100 gram magnesiumoxide toegevoegd, waarna het mengsel gedurende 15 minuten geroerd werd.

Als magnesiumoxide werd een technisch produkt gebruikt met een gemiddelde deeltjesgrootte van $< 75 \mu\text{m}$ en een specifiek oppervlak van circa $50 \text{ m}^2/\text{gram}$, dat 2000 ppm Fe_2O_3 , 1800 ppm Al_2O_3 , 8000 ppm SiO_2 en 1,3 gew.-% CaO bevatte.

Aan de verkregen suspensie werd onder intensief roeren een 55 gew.-%-ige HNO_3 -oplossing toegevoegd met een zodanige snelheid dat na 1 uur de pH van het mengsel 6,0 bedroeg. De temperatuur tijdens deze zuurtoevoeging werd op circa 105°C gehouden.

Vervolgens werd aan het mengsel onder roeren zeer langzaam zoveel 55 gew.-%-ig HNO_3 toegevoegd, dat de pH van het mengsel na wederom

1 uur 5,4 bedroeg. De temperatuur werd hierbij op circa 95°C gehouden. Het verkregen vloeibare reaktiemengsel werd gefiltreerd, waarbij als filtraat 1175 gram helder, vloeibaar $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ met een kristallisatietemperatuur van 88°C werd verkregen, dat < 1 ppm Fe_2O_3 , circa 5 2 ppm Al_2O_3 en 1 ppm SiO_2 bevatte. Van dit filtraat werd 575 gram als produkt afgevoerd, terwijl de resterende 600 gram werd benut voor een volgende omzetting van MgO met HNO_3 .

Voorbeeld 2

10 Aan een NH_4NO_3 -oplossing, die 4 gew.-% water bevatte, werd 2,9 gew.-% $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, verkregen volgens de werkwijze van voorbeeld 1, toegevoegd. Het vloeibare mengsel werd met een temperatuur van circa 160°C met behulp van een krachtige luchtstroom via een tweefasensproeier zijdelings in een cirkelvormig bed (temp. 135°C) van 15 gefluidiseerde NH_4NO_3 -kerndeeltjes (gemiddelde diameter 2,7 mm; hoogte bed 40 cm) versproeid. Via een overloop werden de gevormde granules afgevoerd naar een zeef en daar gescheiden in een fijne fraktie (< 2 mm), een produktfraktie (2-4 mm) en een grove fraktie (> 4 mm). De produktfraktie, die 0,2 gew.-% H_2O en 0,5 gew.-% MgO bevatte werd 20 in een gefluidiseerd bed snel gekoeld tot circa 35°C, en vervolgens vijfmaal verhit en gekoeld tussen 15 en 50°C. Het produkt vertoonde na 5x cyclen praktisch geen afname in breeksterkte (circa 45 bar), terwijl er slechts een zeer geringe volumetoename was opgetreden ($< 2\%$).

25 Voorbeeld 3

Een mengsel van 97 gew.-delen van een 96 gew.-%-ige NH_4NO_3 -oplossing en 3 gew.-delen $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (verkregen volgens de werkwijze van voorbeeld 1) werd ingedampt tot een watergehalte van 0,2 gew.-% en vervolgens in een toren versproeid in tegenstroom met een 30 koele luchtstroom. De verkregen prills werden in een gefluidiseerd bed gekoeld tot circa 45°C, en vervolgens 5x gecycled tussen 15 en 50°C. Het produkt vertoonde geen achteruitgang in breeksterkte en nauwelijks enige volumetoename.

CONCLUSIES

1. Werkwijze voor het bereiden van magnesiumnitraathexahydraat door omzetten van magnesiumoxide met salpeterzuur in tegenwoordigheid van water, met het kenmerk, dat men
 - a) In gesmolten magnesiumnitraathexahydraat, dat een temperatuur
5 boven 90°C heeft, magnesiumoxide suspendeert;
 - b) Aan de verkregen suspensie onder roeren een salpeterzuuroplos-
sing toevoegt, onder vorming van verder magnesiumnitraathexa-
hydraat;
 - c) Het vloeibare reaktiemengsel filtreert;
 - 10 d) Van het als helder filtraat verkregen vloeibare magnesium-
nitraathexahydraat een gedeelte, overeenkomend met de inge-
voerde hoeveelheid magnesiumoxide, als produkt afvoert;
 - e) Het resterende deel benut als vloeibaar medium voor het omzetten
van magnesiumoxide met salpeterzuur.
- 15 2. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat men een tech-
nisch magnesiumoxide, met een gemiddelde deeltjesgrootte van maxi-
maal 200 µm toepast.
3. Werkwijze volgens conclusie 1 of 2, met het kenmerk, dat men een
magnesiumoxide met een gemiddelde deeltjesgrootte van maximaal
20 100 µm en een specifiek oppervlak groter dan 12 m²/gram, toepast.
4. Werkwijze volgens een der conclusies 1-3, met het kenmerk, dat men
in het gesmolten magnesiumnitraathexahydraat 5-25 gew.-% magne-
siumoxide suspendeert.
5. Werkwijze volgens een der conclusies 1-4, met het kenmerk, dat men
25 aan de suspensie een salpeterzuuroplossing met een concentratie
van 53-58 gew.-% HNO₃ toevoegt.
6. Werkwijze volgens een der conclusies 1-5, met het kenmerk, dat men
de temperatuur van het mengsel tijdens het toevoegen van het zuur
tussen 90 en 120°C houdt.
- 30 7. Werkwijze volgens een der conclusies 1-6, met het kenmerk, dat men
aan de suspensie een zodanige hoeveelheid van een salpeterzuur-
oplossing toevoegt, dat 92-98 gew.-% van het magnesiumoxide in
magnesiumnitraathexahydraat wordt omgezet.
8. Werkwijze volgens een der conclusies 1-7, met het kenmerk, dat men

- aan de suspensie eerst een zodanige hoeveelheid salpeterzuur toevoegt, dat de pH van het verkregen mengsel 6-6,5 bedraagt, en met een zodanige snelheid en intensief roeren, dat de reaktanten homogeen gemengd worden, en men vervolgens aan het aangezuurde mengsel langzaam salpeterzuur toevoegt tot in het mengsel een pH van 5,2-5,8 bereikt is.
- 5
9. Werkwijze voor het bereiden van magnesiumnitraathexahydraat, in hoofdzaak zoals beschreven en in de voorbeelden nader toegelicht.
10. Magnesiumnitraathexahydraat verkregen onder toepassing van de werkwijze volgens een of meer der voorgaande conclusies.
- 10
11. Werkwijze voor het bereiden van thermisch stabiele ammoniumnitraatbevattende korrels, met het kenmerk, dat men aan een ammoniumnitraatbevattende oplossing of -smelt magnesiumnitraathexahydraat, verkregen onder toepassing van de werkwijze volgens een der conclusies 1-10, toevoegt, en het verkregen mengsel in korrelvorm brengt.
- 15
12. Werkwijze volgens conclusie 11, met het kenmerk, dat men aan de ammoniumnitraatbevattende oplossing of -smelt 0,1-1,0 gew.-% magnesiumnitraathexahydraat, berekend als magnesiumoxide ten opzichte van de gewichtshoeveelheid ammoniumnitraat, toevoegt.
- 20
13. Ammoniumnitraatbevattende korrels verkregen onder toepassing van de werkwijze volgens conclusie 11 en/of 12.
14. Werkwijze voor het bereiden van thermisch stabiele ammoniumnitraatbevattende granules, in hoofdzaak zoals beschreven en in de voorbeelden nader toegelicht.
- 25

JJM/WR