NORGE

STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN

Utlegningsskrift nr. 118071

Int. Cl. C 05 g 1/06 Kl. 16e-1/06

Patentsøknad nr. 3650/68 Inngitt 16.IX 1968
Løpedag –
Søknaden alment tilgjengelig fra 6.IV 1969
Søknaden utlagt og utlegningsskrift utgitt 3.XI 1969
Prioritet begjært fra: 6.X-67 Østerrike, nr. A 9060/67

Österreichische Stickstoffwerke Aktiengesellschaft,
Postfach 296, St. Peter 224, Linz, Østerrike.

Oppfinnere: Wolfgang Gauster, Denkstrasse 21, Linz,
Walter Müller, Ortmayrstrasse 20, Leonding,
Alfred Schmidt, Stieblerweg 12, Linz,
Ferdinand Weinrotter, Carl Boschweg 7, Linz,
Østerrike.

Fullmektig: A/S Bryns Patentkontor Harald Bryn.

Fremgangsmåte til fremstilling av kloridfrie høyprosentige NPK-gjødninger.

Det er kjent at kaliumklorid ved omsetning med flytende og/eller gassformet N_2O_4 kan overføres i kaliumnitrat og gassformet unnvikende nitrosylklorid, idet det hittil bare ble oppnådd brukbare resultater når det arbeides i ca. 70 %ig salpetersyre som reaksjonsmedium og ved temperaturer fra -10 til +10°C. Det er videre allerede foreslått med den derved dannede salpetersure kaliumnitratoppløsning å gjennomføre en råfosfatoppslutning og på denne måte etter nøytralisering med ammoniakk å fremstille kloridfrie NPK-gjødninger. Disse således oppnåelige NPK-gjødninger er imidlertid begrenset i deres næringsstoffinnhold resp. forholdet av næringsstoffinnhold; de maksimalt oppnåelige konsentrasjoner ligger ved et innhold på 16,8 : 10 : 16,8. Det handelsvanlige forhold

N : P_2O_5 : K_2O på 1 : 1 : 1, eller 1 : 1 : 1,5 kan derved altså ikke oppnås.

Også når man forsterker fosfatinnholdet ved tilsetning av super- eller trippelfosfat, er det riktignok oppnåelig med et N : P_2O_5 : K_2O-forhold på 1 : 1 : 1, imidlertid ligger grensen av næringsstoffinnholdet på grunn av den høye mengde av inertstoffer ved 12,4 : 12,4 : 12,4 % resp. 14,5 : 14,5 : 14,5 %. Mer høyprosentige blandingsgjødninger kan ikke fåes på denne måte.

Overraskende ble det nå funnet at omsetningen av kaliumklorid med flytende eller gassformet N_2O_4 blir meget gunstig når det istedenfor ca. 70 %ig salpetersyre som reaksjonsmedium anvendes fosforsyre, eller en blanding av fosforsyre og salpetersyre, idet fosforsyren eller dens blanding med salpetersyre skal ha en styrke på minst 8-n. Omsetningstemperaturen kan da utgjøre maksimalt 80°C, således at i forhold til omsetningen i ren salpetersyre består den fordel at det kan sees bort fra en kjøling av reaksjonsblandingen også når det gåes ut fra gassformet N_2O_4. Dette betyr en betraktelig besparelse.

Fra den etter fjerning av nitrosylklorid tilbakeblivende fosforsure resp. fosfor- og salpetersure kaliumnitratsuspensjon kan direkte ved nøytralisering med NH_3 uten andre tidsrøvende forholdsregler oppnås en høyprosentig, kloridfri NPK-gjødning, eksempelvis av sammensetning 19 : 19 : 19 % eller 16 : 16 : 24 %, som det etter de tidligere kjente fremgangsmåter ikke var å oppnå når det ble gått ut fra kaliumklorid.

Oppfinnelsens gjenstand er følgelig en fremgangsmåte til fremstilling av kloridfrie, høyprosentige NPK-gjødninger ved omsetning av kaliumklorid med dinitrogentetroksyd, idet fremgangsmåten er karakterisert ved at omsetningen av det faste kaliumklorid med flytende og/eller gassformet dinitrogentetroksyd foregår ved temperaturer på maksimalt 80°C i fosforsyre eller en blanding av fosforsyre og salpetersyre med overveiende fosformengde, med en styrke på minst 8-n som reaksjonsmedium, den resulterende sure kaliumnitratsuspensjon etter fjerning av nitrosylklorid nøytraliseres med ammoniakk og bringes eventuelt til det ønskede næringsstoff-forhold ved tilsetning av gjødningssalter, og deretter formes blandingen på i og for seg kjent måte og tørkes.

Derved er det vesentlig at kravet med hensyn til den nødvendige minstekonsentrasjon av fosforsyre resp. av

fosforsyreholdig blanding overholdes, idet fosforsyren på grunn av dens lille dissosiasjon bare bør beregnes som 1,5 basisk syre.

Det ved omsetning med dinitrogentetroksyd dannede nitrosylklorid er gassformet og unnviker under reaksjonen. For imidlertid også fra reaksjonsblandingen å fjerne resterende i suspensjonen fastholdt nitrosylklorid, lønner det seg å utblåse disse rester ved hjelp av en inertgass-strøm som f.eks. nitrogen eller oksygen fra suspensjonen. Nitrosylkloridet kan eksempelvis oksyderes med oksygen, det derved dannede klor adskilles, og det gjendannede dinitrogentetroksyd tilbakeføres til omsetning med kaliumklorid. For gjennomføring av fremgangsmåten suspenderes først det faste kaliumklorid i syren, og deretter innføres dinitrogentetroksydet flytende eller gassformet. Derved skal det hensiktsmessig sørges for en god gjennomblanding, eksempelvis ved hjelp av tilsvarende røring. Anvendes flytende N_2O_4 til reaksjonen, så synker reaksjonstemperaturen til 5 - 10°C. Spesielt fordelaktig er imidlertid anvendelsen av gassformet delvis til NO_2 dissosiert N_2O_4. I dette tilfelle øker reaksjonstemperaturen til 70 - 80°C, hvorved det dannede kaliumnitrats oppløselighet øker, og dermed nedsettes reaksjonsblandingens viskositet. Derved begunstiges omsetningen, og i mange tilfelle kan også syremengden reduseres. Vil man for innstilling av næringsstoffinnholdet dessuten tilsette fortrinnsvis faste gjødningssalter, så er denne tilsetning mulig før, under eller etter nøytraliseringen med ammoniakk. Som slike salter kommer det i første rekke på tale ammoniumnitrat og ammoniumfosfater.

Anvendes det som reaksjonsmedium for omsetningen av kaliumklorid med N_2O_4 en blanding av fosforsyre med salpetersyre, så er det ikke nødvendig å anvende blandingen som sådan. Det er likeledes mulig først å gå ut fra en blanding av fosforsyre og saltsyre av den nødvendige konsentrasjon, idet det fra saltsyren ved omsetning med N_2O_4 ved siden av nitrosylklorid frembringes in situ salpetersyre. Selvsagt er i et slikt tilfelle mengden av N_2O_4 å øke tilsvarende.

Eksempel 1.

Finmalt kaliumklorid oppslemmes i fosforsyre med et P_2O_5-innhold på 30,4 %. I denne oppslemming innføres under omrøring flytende dinitrogentetroksyd, idet reaksjonsblandingen avkjøler seg til ca. 10°C. Anvendelsen av råstoffer utgjør derved pr. time 152 kg kaliumklorid, 200 kg fosforsyre og 209 kg dinitrogentetroksyd.

Under reaksjonen unnviker nitrosylklorid som dessuten

inneholder mindre mengder dinitrogentetroksyd. Resten av nitrosylklorid utblåses deretter ved hjelp av nitrogenstrøm. Den således dannede, praktisk talt kloridfrie reaksjonsblanding blandes nå med ammoniumnitrat tilsvarende en mengde på 45,7 kg/time og granuleres deretter under tilsetning av 21,8 kg ammoniakk pr. time. Etter tørking får man pr. time 380 kg klorfri blandingsgjødning med et næringsstoffinnhold på 16,2 % N, 16,05 % P_2O_5 og 24,3 % K_2O.

Eksempel 2.

Finmalt kaliumklorid suspenderes i en blanding av fosforsyre av et P_2O_5-innhold på 30,4 % og 60 %ig salpetersyre, idet det pr. time kommer til anvendelse 95 kg kaliumklorid, 187 kg fosforsyre og 90 kg salpetersyre. Denne blanding blandes i løpet av 1 time ved 15°C under omrøring med 124 kg flytende dinitrogentetroksyd, idet temperaturen synker til ca. 5°C. Etter at hovedmengden av det dannede nitrosylklorid er unnveket, fjernes restinnholdet av dette ved utblåsning av reaksjonsblandingen med nitrogen. Den tilbakeblivende reaksjonsblanding inneholder deretter mindre enn 0,1 % klorioner. Blandingen nøytraliseres ved tilsetning av 35 kg ammoniakk pr. time, granuleres og tørkes. Man får således pr. time 297 kg av en blandingsgjødning med et næringsstoffinnhold på 19,4 % N, 19,2 % P_2O_5 og 19,3 % K_2O.

Eksempel 3.

I en blanding av 187 kg fosforsyre med 30,4 % P_2O_5 og 90 kg 60 %ig salpetersyre oppslemmes pr. time ved 70°C 95 kg kaliumklorid. I denne oppslemning innføres pr. time 124 kg gassformet dinitrogentetroksyd, som har en temperatur på 25°C. Reaksjonsblandingens temperatur øker da til 80°C, idet størstedelen av faststoffet går i oppløsning. Etter at nitrosylkloridutviklingen er gått tilbake, fjernes resten av dette ved en nitrogenstrøm fra reaksjonsblandingen, og denne nøytraliseres med en timevis tilsetning av 35 kg ammoniakk. Etter granulering og tørking får man pr. time 297 kg blandingsgjødning av et innhold på 19,4 % N, 19,2 % P_2O_5 og 19,3 % K_2O.

Eksempel 4.

I en blanding av 187 kg fosforsyre med et P_2O_5-innhold på 30,4 % og 84,5 kg saltsyre med et innhold på 37 vektprosent HCl oppslemmes pr. time 95 kg finmalt kaliumklorid. Denne blanding blandes pr. time ved 15°C under omrøring med 203 kg flytende

dinitrogentetroksyd. Etter unnvikning av hovedmengden av dannet nitrosylklorid utdrives restinnholdet herav ved innføring av en nitrogenstrøm fra den salpeter- og fosforsyreholdige reaksjonsblanding inntil det har resultert i et restinnhold av klorioner på under 0,1 %. Etter nøytralisering med en mengde ammoniakk som pr. time utgjør 35 kg, granuleres og tørkes gjødningen. Man får således pr. time 297 kg av en blandingsgjødning med et næringsstoffinnhold på 19,4 % N, 19,2 % P_2O_5 og 19,3 % K_2O.

Patentkrav

1. Fremgangsmåte til fremstilling av kloridfrie, høyprosentige NPK-gjødninger ved omsetning av kaliumklorid med dinitrogentetroksyd, k a r a k t e r i s e r t v e d at omsetningen av det faste kaliumklorid med flytende og/eller gassformet dinitrogentetroksyd foregår ved temperaturer på maksimalt 80°C i fosforsyre eller en blanding av fosforsyre og salpetersyre med overveiende fosforsyremengde, med en styrke på minst 8-n som reaksjonsmedium, den resulterende sure kaliumnitratsuspensjon nøytraliseres med ammoniakk etter nitrosylkloridets fjerning og bringes eventuelt til det ønskede næringsstoff-forhold ved tilsetning av gjødningssalter, og deretter formes blandingen på i og for seg kjent måte og tørkes.

2. Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at restene av nitrosylklorid fjernes fra den sure kaliumnitratsuspensjon ved utblåsning med en inertgass.

3. Fremgangsmåte ifølge krav 1 og 2, k a r a k t e r i s e r t v e d at ved anvendelsen av en fosforsyre-salpetersyreblanding som reaksjonsmedium frembringes salpetersyren in situ ved omsetning av saltsyre med flytende og/eller gassformet dinitrogentetroksyd.

Anførte publikasjoner: -