NAME - SAROJ KUMAR SAHANI

CLASS - FINAL YEAR

BRANCH - CHEMICAL ENGG.

SUBJECT - FERTILIZER TECHNOLOGY

(F.T)

Scanned by CamScanner

* History of fertilizer *

हमारे भारतवर्ष मे कृषि का History बहुत पुराना नही है। science के अनुसार कृषि अभी कुछ ही हजार वर्ष पूर्व से की जा रही है।

man को जीने के लिए तीन चीजो की नितान्त आवश्यकता होती है।

1 → Food.

2 → cloth

3 → House.

लेकिन premitive man (आदिमानव), cloth House से अनजान थे। इसलिए वे nude (नंगा) रहते थे तथा जहा पेड़ मिलता वही सो जाते थे। अतः इस प्रकार उनके पास House भी नही थी। लेकिन Food उनकी essential need थी। वे food के रूप मे पत्ते, फल आदि खाया करते थे। लेकिन धीरे - 2 जब इनकी संख्या बढ़ी, तो इन्हे भी दूसरा option ढूंढना पड़ा होगा।

Scanned by CamScanner

premitive man ने देखा कि एक ही पेड़ के नीचे उसी पेड़ का seed अनेक प्रकार के condt मे है। किसी की growth बहुत अच्छी है। किसी की growth उतनी अच्छी नही है तथा किसी की growth भी नही हुई है। धीरे - 2 यह मालूम हुआ कि उस पेड़ के पत्ते नीचे गिरकर सड़ गए है, तथा उस पर plant का seed जम रहा है, जिसके कारण उसकी growth अच्छी है।

तथा जिसकी growth अच्छी नही है। उस वहा कोई सड़ी गली पत्तिया नही थी। अत: सड़ी पत्तिया (Humus) मे कुछ ऐसे nutrient थे जो plant के growth के लिए जिम्मेदार थे। अत: यही से fertiliser की नींव पड़ी। premitive man इस बात को नही लिख सकते थे क्योकि उनके पास कोई लिपि नही थी।

Scanned by CamScanner

* Fertilizer *
(History)

1855 ई० मे एक German chemist ने अपने lab से chemical कुछ place पर फेंक दिया, उन्होंने देखा कि जहा पर chemical फेंक दिए गए थे वहा के plant काफी growth मे थे तथा उसी जगह पर जहा chemical का effect नही था वहा पर plants growth नही कर रहे थे।

उन्होंने सोचा कि इस chemical मे ऐसा क्या है, जो plant के growth के लिए जिम्मेदार है। उन्होंने देखा कि वह potassium की phosphate है। अतः इस chemical की component K, P, O, H, etc थे H & O तो उस plant को रोज मिलता था अतः K & P ही इस plant के ~~लिए~~ growth के लिए जिम्मेदार है।

लेकिन सन 1857 ई० मे England के chemist ने बताया कि plant के growth के लिए K & P से ज्यादा N जिम्मेदार है।

Scanned by CamScanner

* Fertilizer * (Natural fertilizer)

Fertilizer वह substance है, जिसे किसी soil or plant पर apply करने पर वह plant को nutrient प्रदान करता है, जिससे उस plant की proper flowering, proper fruiting, proper, growth होती है। तथा plant healthy होता है और better yield भी प्राप्त होती है।

Ex – Humus, cow dung, Human excreta manure, Guano (manure of fish)

* chemical fertilizer *

chemical fertilizer, ~~natural~~ fertilizer ही होते है, जो synthetic method से chemical reaction के दौरान बनते है।

इनमे reaction मे भाग लेने वाले chemical, inorganic or organic भी हो सकते है तथा product भी inorganic or organic हो सकते है।

Scanned by CamScanner

किसी भी plant को proper growth के लिए 16 essential chemical की आवश्यकता होती है।

C, H, O → supplied by nature free of cost / without any Tax.

N, P, K → primary nutrients / major nutrients.

Ca, Mg, S → secondary nutrients / minor nutrients

Fe, Zn, Cu, Mn, Mo, B, Cl → micro nutrients / Trace element

17 वां element Ni को शामिल करने की योजना है।

Scanned by CamScanner

* some imp notes *

plants nutrients को always ionic form मे absorb करते है।

जब हम fertilizer को soil मे देते है या plant पर apply करते है, तो वह plant के root द्वारा absorb करता है।

we know that plants CO_2 लेते है तथा O_2 देते है। यह CO_2, soil मे उपस्थित H_2O से reaction करके H_2CO_3 बनाता है, जो अपने ion, H^+ & HCO_3^- मे टूट जाता है।

जब हम किसी fertilizer जैसे $(NH_4)_2SO_4$ को plant को देते है, तो सबसे पहले वह अपने ion, $2NH_4^+$ & SO_4^{--} मे टूटता है तथा NH_4^+, H^+ से replace होता है। जिससे plant, primary nutrient (N) को NH_4^+ (Ammonical form) मे अपने root द्वारा absorb कर लेता है। इस प्रकार plant, nutrient को लेते है।

Scanned by CamScanner

we know that plant के पत्तो पर छिद्र होते है, तथा इनमे बहुत महीन - 2 fiber होते है। अतः plant पर भी fertilizer apply करे, तो plant के ~~fiber~~ / छिद्र ~~root~~ द्वारा nutrient plant मे absorb हो जायेगा।

* Types of chemical fertilizer *

1→ on the basis of contents of nutrients →

(i) straight chemical fertilizer :-

वह chemical fertilizer जिसे soil या plant पर apply करने पर वह plant को एक और केवल एक primary nutrient प्रदान करता है, straight chemical fertilizer कहलाता है।

There are three types of straight chemical fertilizer.

(a) Nitrogeneous fertilizer :—

वह straight fertilizer जिसे soil या plant पर apply करने पर वह plant को केवल nitrogen primary nutrient प्रदान ~~करेगा~~ करता है, nitrogeneous fertilizer कहलाता है।

Ex - Urea, Ammonium nitrate, Ammonium sulphate, etc.

Scanned by CamScanner

(b) phosphatic fertilizer :—

वह straight fertilizer जिसे soil or plant पर apply कर दे, तो वह plant को केवल phosphorus primary nutrient प्रदान करता है, phosphatic fertilizer कहलाता है।

Ex — S.S.P , T.S.P

(c) potassic fertilizer :—

वह straight fertilizer जिसे soil या plant पर apply कर दे, तो वह plant को केवल potassium primary nutrient प्रदान करता है, potassic fertilizer कहलाता है।

Ex — KCl , K_2SO_4

(ii) Balanced chemical fertilizer :—

वह chemical fertilizer जिसे soil या plant पर apply करने पर वह plant को कम से कम दो या तीनो primary nutrient (N, P, K) प्रदान करता है, Balanced chemical fertilizer कहलाता है।

There are two types of Balanced chemical fertilizer.

Scanned by CamScanner

* some imp notes *

1→ लगभग सभी plant NO_3^- form मे nitrogen को easily ग्रहण करते है।

लेकिन only paddy (rice) & sugar cane ऐसे plant है, जो nitrogen को Ammoniacal form (NH_4^+) मे ग्रहण करते है।

1→ Ammoniacal form (NH_4^+) of nitrogeneous fertilizer. :-

इसके अन्तर्गत निम्न nitrogeneous fertilizer आते है।

(i) Ammonium sulphate [$(NH_4)_2SO_4$]

(ii) Ammonium chloride [NH_4Cl]

इनसे प्राप्त nitrogen (NH_4^+) form मे होते है, अतः ऐसे plant जो NH_4^+ form मे nitrogen नही लेते है, उनके लिए NH_4^+ form, NO_3^- form मे convert होकर plant को nitrogen provide करते है। यह conversion, <u>nitrofine</u> नामक enzyme के कारण होती है।

$$NH_4^+ \xrightarrow[\text{enzyme}]{\text{nitrofine}} NO_3^-$$

Scanned by CamScanner

ये fertilizer खेतो मे अवशेष छोड़ते है।
like as H_2SO_4 & HCl,
अत: खेत की मृदा का PH घट जाता है।
अत: इस acid को nutrilize करने के लिए
CaO (lime) का छिड़काव करते है, इस process
को liming कहते है।

NOTE → अच्छी फसल के लिए मृदा का PH
6.5 - 8 तक होना चाहिए।

2 → Nitrate form (NO_3^-) of nitrogeneous fertilizer :-

इसके अन्तर्गत निम्न nitrogeneous fertilizer
आते है।

~~Ammonium~~ sodium nitrate (~~NH4NO~~ $NaNO_3$)
calcium nitrate [$Ca(NO_3)_2$]

इनको soil मे बार - 2 supply करने पर
यह soil का PH बढ़ा देते है।
अत: soil का PH maintain करने के लिए
zypsum का use करते है।

3 → combined Ammoniacal & nitrate form of nitrogeneous fertilizer :-
इसके अन्तर्गत निम्न nitrogeneous fertilizer आते है।
(i) NH_4NO_3 (Ammonium nitrate)
(ii) CAN (calsium ammonium nitrate)
(iii) Ammonium sulphate nitrate

Scanned by CamScanner

4 → Amide form ($-CONH_2$) of nitrogeneous fertilizer :-

इसके अन्तर्गत केवल urea आता है।

(i) urea (NH_2CONH_2)

इसके पास न तो NH_4^+ group & न ही NO_3^- group है। अतः plant इसे कैसे लेता होगा ?

Ans → जब हम plant को urea provide करते है, तो यह water के साथ घुलकर निम्न reaction करते है तथा यह reaction urease नामक enzyme के कारण होती है।

$$NH_2CONH_2 + H_2O \xrightarrow[\text{enzyme}]{\text{urease}} (NH_4)_2CO_3$$

अब यह अपने ion, NH_4^+ मे टुट जाता है। पुनः

$$NH_4^+ \xrightarrow[\text{enzyme}]{\text{nitrofine}} NO_3^-$$

Ammoniacal form को nitrofine enzyme Nitrate form मे convert कर देते है।

urea एक organic compound है, जिसके कारण यह खेतो मे अवशेष नही छोड़ता है।

Scanned by CamScanner

* phosphatic fertilizer *

Earth पर phosphate तीन form मे पाये जाते है।

1 → water soluble phosphate
2 → citrate saluble phosphate
3 → Insaluble phosphate

* water soluble phosphate *

ये phosphate water मे saluble होते है।

ये mono calcium phosphate [$Ca(H_2PO_4)_2$] होते है

monocalcium phosphate दो तरह के होते है।

(i) single super phosphate (S.S.P)
(ii) Triple super phosphate (T.S.P)

ये phosphate plant को तुरन्त प्राप्त हो जाते है। अतः इनका use अधिक होता है।

* citrate soluble phosphate *

ये phosphate, citric acid & Ammonium citrate मे soluble होते है।

ये Di calsium phosphate [$CaHPO_4$] होते है।

इसके अन्तर्गत ground bone, or steamed bone आते है।

ये 1 N Ammonium citrate & 2% conc citric acid मे ही salubale होते है।

अतः ये acidic soil मे ही soluble होते है।

यह phosphate, लम्बे समय तक खड़े रहने वाले plant को दिया जाता है, क्योंकि ये plant को देर से प्राप्त होते है।

Scanned by CamScanner

* Insaluble phosphate *

ये phosphate न तो water मे saluble है, और न ही acid मे।

ये Tri calcium phosphate [$Ca_3(PO_4)_2$] होते है। इसके अन्तर्गत Rock phosphate आते है। हमारे Bone की construction, इसी phosphate से है। अत: इसे Bone phosphate of lime भी कहते है।

NOTE → 1 → water saluble phosphate & citrate soluble phosphate मे उपस्थित phosphate को available phosphate कहते है, क्योकि यही phosphate, plants को प्राप्त होता है।

तथा Insaluble phosphate मे उपस्थित phosphate को unavailable phosphate कहते है, क्योकि यह plant को प्राप्त नही होता है।

2 → Available phosphate & unavailable phosphate के sum को Total phosphate कहते है।

3 → जब हम phosphate (~~wate~~ available) को plant or soil मे apply करते है, तो complete available phosphate का कुछ part soil मे उपस्थित ~~min~~ inorganic mineral से reaction करके unavailable phosphate मे convert हो जाता है, जो available phosphate, unavailable phosphate मे convert होता है, उसे fixed phosphate कहते है।

Scanned by CamScanner

* phosphate की जाच करना *

सबसे पहले हम phosphate की नपी तुली मात्रा (माना 100 g) powder form मे ले लेते है। अब इसे water मे घोलते है तथा filter करके filtrate को अलग कर लेते है अब cake को सुखा लेते है। filtrate मे हमे water soluble phosphate मिल जायेगा। पुनः cake को 1 N Ammonium citrate मे घोलते है, जिससे citrate soluble phosphate घुल कर filtrate होकर प्राप्त हो जाते है। तथा शेष powder insoluble phosphate होता है। अतः हमे सभी phosphate की quantity का पता लग जाता है।

* potassic fertilizer *

इसके अन्तर्गत KCl & K_2SO_4 आते है।

KCl को muriate of potas भी कहते है।

K_2SO_4 को sulphate of potas भी कहते है।

यह fertilizer, india मे नही बनाये जाते है। अतः ये विदेशो से import होते है।

सबसे ज्यादा use KCl (93%) का होता है।

K_2SO_4 (7%) बहुत कम use होता है।

citrus fruit (नीबू, संतरा etc), KCl को सहन नही कर पाते
& (Tobacco)

अतः इनके लिए K_2SO_4 का use करते है।

Scanned by CamScanner

KCl मे 48-62% K_2O होता है।

जबकि K_2SO_4 मे 48-52% K_2O होता है।

KCl सस्ता & K_2SO_4 costly fertilizer है।

NOTE - paddy & sugar cane के जड़ों (roots) के आस-पास nitrofine bacteria नहीं होते है।
अत: ये NH_4^+ मे भी nitrogen ग्रहण कर लेते है ये NO_3^- मे भी nitrogen ग्रहण करते है।

* Balanced fertilizer *

Balanced fertilizer two type के होते है।

1 → Mixed fertilizer

2 → ~~chemical~~ complex fertilizer (compound)

complex fertilizer के three ~~चार~~ varrity होते है।

1 → Ammonium phosphate

2 → Nitrophosphate

3 → N.P.K

* Ammonium phosphate *

इसके अन्तर्गत MAP (mono amonium phosphate), DAP (Di ammonium phosphate) & APS (Ammonium phosphate sulphate) fertilizer आते है।

M.A.P & D.A.P के Raw material, NH_3 & H_3PO_4 or Rock phosphate & H_2SO_4, NH_3 होते है।

Scanned by CamScanner

Ammonium phosphate तथा Ammonium sulphate को mix करने पर APS (Ammonium phosphate sulphate) बनता है।

इसकी Raw material भी Rock phosphate, H_2SO_4 NH_3 होती है।

इन fertilizer को soil मे supply or plant पर apply करने पर वह plant को दो Primary nutrient प्रदान करेगा।

* Nitrophosphate *

जब ~~k~~ NH_4NO_3 (Ammonium nitrate) के साथ कोई various phosphate रहता है, तो वह nitrophosphate कहलाता है।

इसकी Raw material, Rock phosphate, HNO_3, NH_3 होती है। or { NH_3, HNO_3, H_3PO_4 }

यह भी plant को दो primary nutrient provide करता है।

इसके अन्तर्गत APN (Ammonium phosphate nitrate) आते है।

* NPK fertilizer *

जब ammonium phosphate or nitrophosphate मे कोई potassic fertilizer (K_2SO_4 or KCl) mix कर देते है, तो वह N.P.K fertilizer कहलाता है। अब इस fertilizer को plant को देने पर वह plant को तीनो primary nutrient प्रदान करेगा।

Scanned by CamScanner

* किसी भी Balanced fertilizer को define करने के लिए चार term की आवश्यकता होती

1→ Grade of fertilizer :-

यह किसी fertilizer के packet पर three digit मे लिखी रहती है। तथा digit के बीच मे (-) लगा होता है।

Ex – 20 - 20 - 0

इसका पहला digit nitrogen की मात्रा, दूसरा digit P_2O_5 की मात्रा तथा तीसरा digit K_2O की मात्रा बताती है।

कुछ fertilizer मे यह four digit मे लिखी होती है। fourth digit sulphur की मात्रा बताती है।

2 → Fertilizer ratio :-

यह fertilizer मे उपस्थित primary nutrient का ratio होता है।

3 → conditioner :-

वह substance जो fertilizer की गुणवत्ता बनाये रखते है। (like as. free flowing, no hygroscopic, etc) conditioner कहलाते है।

conditioner के रूप मे zypsum का use करते है।

यह सबसे सस्ता conditioner है।

Scanned by CamScanner

4 → Fillers :-

वह substance जो fertilizer की certain quantity को पूर्ण करने के लिए मिलाये जाते है, Fillers कहलाते है।

Fillers के रूप मे sand, soil, clay, coal, ash etc मिलाये जाते है।

Fillers ऐसे होने चाहिए जो soil or plant को नुकसान न पहुचाये।

* Imp note *

Ques → अगर हमको urea, NH_4NO_3, NH_3, NH_4SO_4, NH_4Cl, CAN, etc ~~per~~ Rs/tone के हिसाब से मिले, तो हम कैसे पता करेंगे कि इनमे से कौन nitrogeneous fertilizer अच्छा है।

Ans → इसके लिए हम UCV (unit cost value) की गणना करते है।

$$UCV = \frac{\text{cost of 1 tonne of straight fertilizer}}{\text{\% primary nutrient available in it}}$$

UCV का मान जितना कम होगा वह fertilizer उतना ही अच्छा होगा।

यही formula, potassic & phosphatic fertilizer के लिए भी है।

Scanned by CamScanner

* other fertilizer *

1 → Liq NH_3 (Anhydrus NH_3) [< 1% moisture, > 99% NH_3]
2 → Ammonical solution
3 → Nitrogeneous solution
4 → slow realease fertilizer.

* slow release fertilizer *

slow release fertilizer वह fertilizer होता है, जो plant को धीरे - 2, time, temp & soil को maintain करते हुए (or के हिसाब से) nutrient प्रदान करता है। जिससे nutrient नुकसान नही होता है।

* soil *

There are three types of soil
1 → Alkaline
2 → Acidic
3 → saline (salt)

NOTE → saline soil को good soil बनाने के लिए उस पर tangentially force के साथ water डालते है, जिससे soil पर उपस्थित सभी salt wash हो जाय। (जब बरसात खत्म हो जाय तब)

* characteristics of good soil *

1 → ~~water~~ capacity of water holding होनी चाहिए।
2 → Aeration (ताकि root तक air पहुच सके)
3 → soil soft होनी चाहिए।

Scanned by CamScanner

NOTE → NH_3 को stainless steel (vessel) मे रखते है।

cu, Fe, Ni. etc, metallic vessel मे नही रखते है। क्योंकि ये इन metal को क्षय करती है।

* Example of slow release fertilizer *

1→ Urea form

2→ Isobutylidene diurea

3→ sulphur coated urea

4→ Neem coated urea

* Methodes of application of fertilizer *

1→ Broadcasting → इस methode मे fertilizer को free flowing, field मे टोकरी मे लेकर हाथो से छिड़के है। इससे fertilizer का नुकसान होता है।

2→ placement → इस methode का use. कतारबद्ध तरीके से किए गए plants वाले field मे करते है। इससे fertilizer नुकसान नही होता है।

3→ Foliar application → इस methode मे plants पर fertilizer solution को spray करते है।

4→ Aerial application → इस methode का use. जंगल मे कीमती पेड़ो पर fertilizer apply करने मे किया जाता है। इस methode मे fertilizer को हेलिकाप्टर से spray करते है।

Scanned by CamScanner

5→ Ingection to soil methode →

इस methode मे fertilizer को soil मे inject करते है। इसमे liq. NH_3 fertilizer को soil मे inject करते है।

6→ By irrigation / Dilution methode →

इसमे fertilizer का solution बनाकर field को छोटे 2 कटाओ मे बांटकर irrigation (सिंचाई) के साथ थोड़ा - 2 mix करके देते है।

Imp

✳ Rolle of fertilizer on the growth of plants & its application to the soil. ✳

1→ Nitrogen ($_7N^{14}$) ÷

✳ Function ✳

1→ Nitrogen is a imp constituents of chlorophyll, essence (आवश्यक), protoplasm, proetin & nucilic acid. It is directly invalve in photosynthesis which is conversion of CO_2 & H_2O in carbohydrate by using solar energy.

$$6CO_2 + 6H_2O \xrightarrow[\text{chlorophyll.}]{\text{solar energy}} C_6H_{12}O_6 + 6O_2 \text{ (Endo)}$$

This rxn leads to formation of carbohydrate & oxygen

2→ Nitrogen increases growth & developement of all living tissues. It is necessary for formation of amino acids which is building block of proteins.

3→ Nitrogen improves the quality of leafly vegetable & fooders (चारा)

Scanned by CamScanner

* Effect of deficiency ($_7N^{14}$) *
of (Nitrogen)

1→ stunted (बौनापन) growth of the plant.

2→ Apperance of light green to pale yellow colour on the older leaves. This is followed by drying & dropping of the leaves depend upon degree of defficiency.

3→ In acute deficiency flowering is greatly reduce resulting in poor yield.

4→ lower protein content.

2→ * phosphorus ($_{15}P^{31}$) *

* Function *

1→ phosphorus is a constituents of phosphatides like nuclic acid & protein.

2→ It is constituents of certain amino acid which is essential of protein. formation.

3→ Being constituents of chromosomes phosphorus (उत्तेजित करना) stimulates root devlopement, flowering, seed formation & fruit devlopement. It improves the quality of fruits vegetables & grains.

4→ phosphorus is vital (imp) for seed formation.

5→ It hastens (जल्दी करना) maturity of seeds.

Scanned by CamScanner

* Effect of deficiency of phosphorus *

1 → overall stunted apperance. & matured (परिपक्व) leaves have the characteristics dark to blue green calouyrisation. & restricted (बाधायुक्त) root devlopement.

2 → In acute deficiency of phosphorus, occasional (अकस्मात) ~~purpaling~~ purply (थोड़ा बैंगनी) of leaves and steam (तना) occur.

3 → spindly growth (दुबला - पतला कमजोर)

4 → It results in delay maturity. & lack of seed. There will be poor seed & poor fruit devlopement.

* potassium ($_{19}K^{39}$) *

÷ Function ÷

1 → Potassium is an activator of enzymes. involve in Protein & carbohydrate metabolism (चय - अपचय)

2 → It helps in translocation of carbohydrate, synthesis of protein & maintenance of its stability. (यह carbohydrate & protein को उचित स्थानो पर पहुचाता है)

3 → It helps in pH control of the plant body.

4 → It brings about greater utilization of light during cool & cloudy weather. (थोड़े ही प्रकाश मे ऊर्जा के स्रोतो मे या बादल लगने की स्थिति मे ये photosynthesis reaction करते है)

Scanned by CamScanner

Thereby it inhances plants ability to resist cold and other adverse weather condition.

5→ It inhances. the plant ability to resist dearere (बीमारियों से लड़ने की क्षमता)

6→ It induces. pumpiness. of grains or seeds and improves the quality of fruit & vegetable.

* Effect of deficiency *

1→ slow & stunted growth of plant.

2→ scorching & browning of leaves.

3→ stalk (डंठल) becomes weak & plant lodge easily

4→ seeds & fruits becomes shrivelled. (सिकुड़ा)

5→ Deshaped & light wt ~~of~~ fruits.

Scanned by CamScanner

* Imp Origin & developement of fertilizer industries under indian condition *

1→ Nitrogeneous fertilizer *

(i) India मे सबसे पहले 1930-31 मे nitrogeneous fertilizer बनाया गया, जो $(NH_4)_2SO_4$ था, लेकिन यह commercial manufacturing नही था।
यह Bihar - Bengal मे बनाया गया था।
यह steel plant मे coke oven gas की help से बनाया गया था।

(ii) India मे $(NH_4)_2SO_4$ सन 1941 मे Mysore मे commerciall बनाई गई, जिसमे synthetic ammonia का use हुआ था। industry का नाम Maysor chemicals & fertilizer, जो Belagula (Karnataka) मे थी। इसकी production rate 5 Te/day थी। इसमे feedstock के लिए source के रूप मे electrolysis of water का use किया गया था। इसमे H_2 प्राप्त करके air से reaction करके synthesis ammonia बनाई जाती थी।

(iii) सन 1947 मे fertilizer & chemical Travancore Ltd (FACT) नामक industry $(NH_4)_2SO_4$ बनाई। यह industry alwaye मे थी। यह ammonia production के लिए feedstock के रूप मे wood का use करती थी। wood का partial combustion किया जाता था। इस industry की production rate 100 Te/day थी।

Scanned by CamScanner

(iv) → सन 1951 मे sindri (Jharkhand) मे large amount मे $(NH_4)_2SO_4$ बना, जो एक private industry थी। यह coal से प्राप्त खराब coke (जो steel plant नही लेती थी), का use feedstock के रूप मे करते थे।

इस industry की production rate 1000 Te/day थी।

(v) → सन 1951-61 मे केवल दो और fertilizer factories स्थापित हुए।

(a) NFL (Nangal) Panjab.

(b) New central Jut mill (NCJM), varansi

(vi) → सन 1961 मे Govt of india ने sindri & Nangal factories को take over कर लिया तथा उसका नाम बदलकर Fertilizer corporation of india Ltd (FCI) रखा।

(vii) → सन 1959 मे बढती population को देखते हुए Govt ने india मे हर area मे factories लगाई जो निम्न हैं।

[Feedstock]

1 → Nangal (Panjab) — electrolysis of water
2 → Trambay (Maharastra) — Neptha
3 → Gorakhpur (U.P) — Neptha
4 → Namrup (Assam) — Associated gas
5 → Rourkela (Udissa) — coke oven gas.
6 → Nayveli (Tamilnadu) — Lignite [ये industry 1961-71 तक तक चलने लगे]

सभी industry की production rate 1000 Te/day थी।

Scanned by CamScanner

(viii) → सन् 1961 - 1971 तक india मे fertiliser industry के निम्न कारखाने लगे।

(a) → FACT ने udyogmondel मे दो कारखाने लगाये।
(b) → visakhapattanam (coramondel fertilizer)
(c) → Gujrat state fertilizer co Ltd (vadodara)
(d) → Duncans industries Ltd (DIL), kanpur.
(e) → shriram fertilizer & chemicals (SFC), kota.

(ix) → सन् 1971 - 1977 मे निम्न कारखाने थे ~~लगे~~। जो production मे आ चुके थे।
(a) → Madras fertilizers Ltd. (MFL)
(b) → zuari Agro chemical Ltd. now (zuari ~~fertilizer~~ industries Ltd), Goa.
(c) → Indian formers Fertilizer cooperative Ltd (IFFCO), kolal.
(d) → shriram ~~chemical~~ Fertilizer & chemicals expansion, kota.
(e) → Manglore chemicals & Fertilizer Ltd (MCFL), Manglore.

(x) → FCI के तहत 12 industry थी और सन् 1977-1980 तक दो industry NFL (Bhatinda) & NFL (Panipat) और स्थापित हुए। ये industry निम्न थी।

1 → sindri
2 → Nangal
3 → Trombay
4 → GKP
5 → Namrup
6 → planning & developement india Ltd. (P&DIL)
7 → Barauni (Bihar)
8 → Durgapur (W.B)
9 → Talcher (orissa)
10 → Ramagondam (A.P)
11 → Korba (M.P)
12 → Haldia (W.B)

और दो industry निम्न थी।
13 → NFL (Bhatinda)
14 → NFL (panipat)

इन सबको मिलाकर सन् 1978 मे 5 Branch मे बाट दिया गया।

1 → National fertilizer Ltd (NFL) (Nangal, panipat, Bhatinda)
2 → Fertilizer corporation of india (FCI) (sindri, GKP, Talchor, Ramagondam, korba)
3 → Rastriya chemical & fertilizer. (RCF) (only trombay)
4 → Hindustan fertilizer corporation Ltd (HFCL) (Haldia, Durgapur, ~~Baraunri~~ Barauni, Namrup)
5 → PDIL (P & DIL)

Scanned by CamScanner

(xi) → सन 1981 - 1990 तक निम्न industry production मे आ चुकी थी।

(a) → Duncan industries Ltd (kanpur), expansion.

(b) → IFFCO (Phulpur) {Ammonia, urea production}

(c) → RCFL (Trombay) {Ammonia, urea production}

(d) → Deepak fertilizers & petrochemicals corporation Ltd (Taloja) {Ammonia production}

(e) → Tuticorin Alkali chemicals & Fertilizers (Tamilnadu) {Ammonium chloride}

(f) → Panjab national fertilizers & chemical Ltd. (Naya Nangal) {Ammonium chloride}

(g) → krishak Bharati cooperative Ltd (KRIBHCO) (Hazira)

(h) → National fertilizer Ltd (NFL) (vijaypur)

(i) → Indo gulf corporation Ltd (Jagdishpur)

(j) → IFFCO (Aonla)

(xii) → सन 1991 - 1999 तक कुछ और industry production देने लगी।

(a) → Nagarjuna fertilizers & chemicals Ltd (NFCL) (kakinada)

(b) → chambal fertilizers & chemicals (CFCL) (Gadepan)

(c) → oswal chemicals & Fertilizer Ltd (OFCL) (shahjahapur)

Scanned by CamScanner

2 → phosphatic fertilizer :

(i) → India मे Nitrogeneous fertilizer से पहले phosphatic fertilizer बन गये थे।

(ii) → India मे सबसे पहले 1906 मे EID parry (Ranipet, Tamilnadu) नामक industry ने phosphatic fertilizer (S.S.P) बनाई गई।

(iii) → सन 1960 तक जितने phosphatic fertilizer बनाने की industry थी। उन सबमे S.S.P, large capacity मे बनाई गई।

(iv) → सन 1966 - 1980 तक कुछ industry ने T.S.P की production की, जो निम्न है।

(a) → Sindri Rationalisation plant (from iron pyrite)

(b) → ~~Daram~~ Dharamsi morarji chemical co. (Ambernath) (Maharastra)

(c) → khetri copper complex (khetri, Rajsthan) [from copper smelter gas]

लेकिन feedstock न मिलने के कारण T.S.P का production नही हुआ (ज्यादा दिन तक)

अतः sindri & Dharamji morarji chemical co. industry बन्द हो गई, लेकिन Khetri ने T.S.P छोड़कर S.S.P बनाना शुरू कर दिया।

(v) → India मे सबसे पहले complex fertilizer सन 1960 मे FACT, alwaye, industry ने बनाई, जो Ammonium phosphate sulphate (A.P.S) थी।

Scanned by CamScanner

(vi) → इसके बाद सन 1986 तक निम्न phosphatic & complex fertilizer industry ने बनाई।

(a) → F.C.I Trombay now R.C.F Trombay (1965) (various grade of nitrophosphate)

(b) → G.S.F.C, (1967), (DAP)

(c) → Coromandel fertilizers Ltd (CFL), (1968), (Urea, ammonium phosphate)

(d) → Madras fertilizer Ltd (MFL) (1971), (various NPK fert.)

(vii) → सन 1986-1988 तक निम्न industry production मे आ गई।

(a) → Hind Lever chemicals Ltd (Haldia), (1986)

(b) → Paradeep phosphates Ltd (Paradeep), (1986)

(c) → Godavari chemicals & fertilizer, (Kakinada), (1988) (Nitrophosphate)

(d) → Deepak fertilizer & petrochemicals corporation Ltd. Taloja (Ammonium nitro phosphate)

(viii) → आज लगभग S.S.P बनाने की industry की 80 unit है।

Scanned by CamScanner

Unit → 2 [Nitrogeneous fertilizer]

* Feedstock for production of ammonia *

we know that कोई भी nitrogeneous fertilizer बनाने के लिए NH_3 की आवश्यकता पड़ती है, क्योंकि Nitrogeneous fertilizer की main raw material NH_3 है। अतः इसके बिना nitrogeneous fertilizer नही बन सकता।

NH_3 बनाने के लिए हमे दो raw material nitrogen (N_2) & Hydrogen (H_2) चाहिए। Nitrogen को हम atmosphere से ले लेते है, लेकिन Hydrogen को हमे बनाना पड़ता है। अतः Hydrogen production के लिए हमे diff-2 source store करते है, जो source हम store करते है, उसे feedstock कहते है।

अतः NH_3 बनाने के लिए Hydrogen का production आवश्यक है। अतः हम hydrogen production के source को indirectly, feedstock for production of Ammonia कह सकते है।

हम industry मे diff-2 feedstock का use करते है, जो निम्न है।

1→ Electrolysis of water.
2→ wood
3→ Lignite
4→ Neptha
5→ coal
6→ coke oven gas
7→ coke
8→ Fuel oil or Heavy petraleum fraction (like L.S.H.S, H.S.H.S)
9→ Natural gas & Liqifified natural gas.

Scanned by CamScanner

10→ Associated gas.

* selection of feedstock *

feedstock का selection निम्न दो Factor के according करते है।

(i) Availability.

(ii) Technological developement.

* Natural gas / Associated gas. *

natural gas generally crude oil को निकालते समय oil field से प्राप्त होती है। अगर oil field से केवल natural gas निकलती है, तो उसे free natural gas कहते है तथा crude oil के साथ natural gas निकलती है, तो उसे Associated gas कहते है।

इसकी composition मे mainly, CH_4, C_2H_6 तथा बहुत कम मात्रा मे C_3H_8 & C_4H_{10} होते है। gaseous fuel होने के कारण इसके handling, storage, transportation मे आसानी होती है।

आजकल अधिकतर fertilizer industry. ammonia production के लिए ~~nat~~ feedstock के रूप मे natural gas / Associated gas. का ही use कर रही है।

natural gas के transportation के लिए HBJ pipe line बिछाई गई।

Scanned by CamScanner

Imp * coal *

coal earth के अन्दर लाखो वर्षों पूर्व पेड़ पौधे के दब जाने के बाद उनके partial combustion के दौरान बनने वाला एक material है। इसकी कई quality होती है। जैसे peat, lignite, Bituminous & Anthracite पृथ्वी के अन्दर दबे होने के कारण इसे mining करके निकाला जाता है। यह एक अच्छा fuel है। Because यह उच्च carbon & Hydrogen contain compound है।
coal का partial combustion कराकर CO प्राप्त किया जाता है। तथा इसके बाद CO & H_2O को एक साथ react कराकर CO_2 & H_2 प्राप्त कर लेते है। इस प्रकार हम coal से CO_2 & H_2 gas प्राप्त कर लेते है।

India मे दो plant एक Ramagondam तथा दूसरा talchor मे थे, जो coal based थे।
But now a days they both are closed.
तथा अब coal का maximum use steam generation & power generation plant मे किया जा रहा है।

Imp * coke oven gas. *

coke oven gas का production coal के carbonisation करके किया जाता है। carbonization of coal की क्रिया generally steel plant मे किया जाता है। इसलिए coke oven gas पर आधारित industry अधिकतर steel plant के पास ही लगाई जाती है।
coke oven gas के अन्तर्गत generally, hydrogen, methane, carbon mono oxide etc होते है।
Rourkela fertilizer industry, neptha base & partily coke oven gas पर आधारित है। इसके अलावा 7 और भी Ammonium sulphate plant coke oven gas पर आधारित है।

Scanned by CamScanner

Imp * Fuel oil or Heavy petroleum fraction *

यह heavy residual fractions वाले hydrocarbons है, जो crude oil के primary distillation & cracking करने के उपरान्त प्राप्त होते है। यह दो रूपो मे refinery से प्राप्त किया जाता है। पहला H.S.H.S & दूसरा (L.S.H.S) है। Feedstock के रूप मे L.S.H.S का ही use maximum करते है।

Imp * Naphtha *

Naphtha को प्राप्ति के according दो वर्गो मे बाटा गया है।

1 → straight run naphtha.
2 → Natural naphtha.

* straight run naptha *

जो naphtha, crude oil का distillation ~~करके~~ refinery मे करके प्राप्त होता है, उसे straight run naptha कहते है।

* Natural naphtha *

जब natural gas के प्राप्ति स्थान पर ही N.G को seperate किया जाता है, तो वहा से प्राप्त nephtha को natural naptha कहते है।

Naphtha, oil refinery से प्राप्त होती है। यह oil refinery का light distillate fraction वाला product है, जिसका boiling point (94 - 232°c) है।

Scanned by CamScanner

* processes of Gassification of feedstock for the production of ammonia *

Gassification करने का main purpose $CO + H_2$ प्राप्त करना है।

इसके दो process है।

1→ partial oxidation
2→ steam reformation

* partial oxidation *

इस process के द्वारा हम all feedstock को लेकर gasify कर सकते है। ये non-catalytic process है।

Ex – wood, coal, coke, F.O. etc.

* steam reformation *

ये selective process होती है। इस process से all feedstock को gasify नही कर सकते।
ये catalytic process होती है।

इस process मे वही feedstock का use करते है, जो निम्न condition को पूरा करते है।

1→ Feedstock की boiling point 38– 232°C तक maximum होनी चाहिए।

2→ इसमे unsaturated H.C की मात्रा 1.5% max. होनी चाहिए But preferably 1% तक होनी चाहिए।

3→ इसमे Arometic H.C की मात्रा maximum 20% होनी चाहिए। But preferably 10-15% तक होनी चाहिए।

4→ इसमे sulfur की मात्रा less than 1 ppm (< 1 ppm) होनी चाहिए। But preferably NIL होनी चाहिए।

Scanned by CamScanner

5→ specific gravity 0.67 के लगभग होनी चाहिए।

6→ C/H ratio 5.5 – 7 max होनी चाहिए।

C/H ratio जितनी कम होगी, उसकी process उतनी easy होगी।

[N.G की C/H ratio = 3.4 – 4]

Ex – Natural gas, Associated gas, naphtha (S.R or cracked) (After desulfurisation).

* partial oxidation process *

partial oxidation process के बारे में विस्तार से अध्ययन करने के लिए हम इसे निम्न section में divide कर देते हैं।

1→ Air seperation unit (ASU) [N_2, O_2]

2→ Gassification section ($CO + H_2$)

3→ CO conversion section

$$CO + H_2O \xrightarrow{catalyst} CO_2 + H_2$$

4→ CO_2 removal section

5→ purification section

6→ preparation of synthesis gas mixture ($N_2 + 3H_2$)

7→ Ammonia synthesis

$$N_2 + 3H_2 \longrightarrow 2NH_3$$

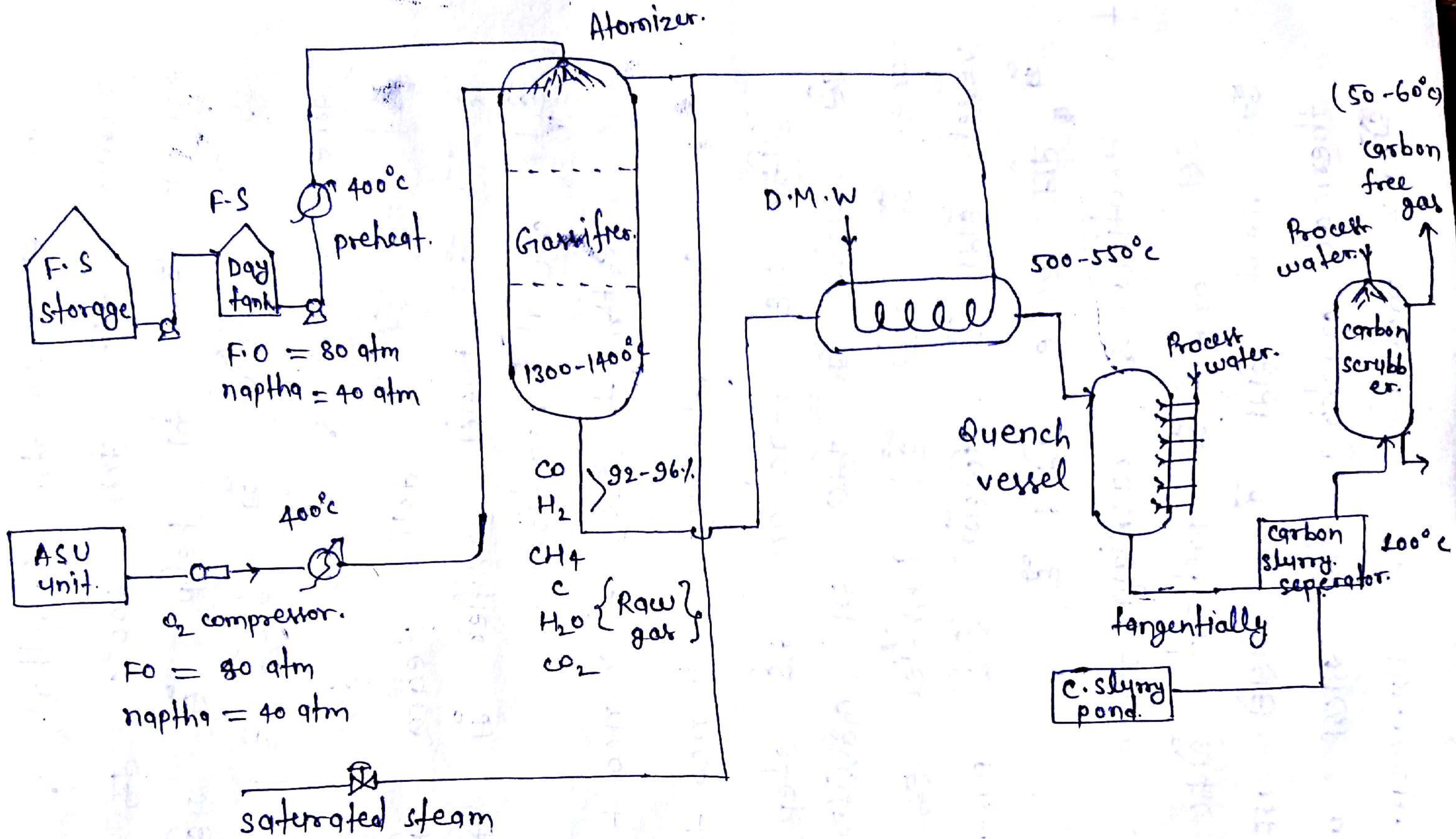
8→ Refrigeration & storage of NH_3

Scanned by CamScanner

* Air seperation unit *

इस unit मे Air को लेकर pure O_2 को seperate कर लेते है। यह costly unit होता है।

* Gassification section *



Gassifier को हम समझने के लिए उसे तीन zone मे divide कर देते है।

1→ Heating & cracking zone

2→ Reaction zone.

3→ soaking zone

अगर gassifier मे temp कम होगा, तो Raw gas मे CH_4 की मात्रा बढेगी तथा temp अधिक होगा, तो Raw gas मे CO_2 की मात्रा अधिक होगी।

* Process description *

इस process मे हम feedstock के रूप मे FO or naptha लेते है। Feedstock stock storage से Day tank मे feedstock को रखते है। इसमे 1 Day का feedstock रख लेते है। अब इस Day tank से pump की help से 40 atm (naptha), & 80 atm (F.O) pressure करके तथा 400°c तक preheat करके ~~atm~~ atomizer की help से महीन particle के रूप मे gassifier मे भेजते है। ASU से pure O_2 को same pressure & temp तक लाकर gassifier मे feed कर देते है तथा steam भी gassifier मे दे देते है। जिससे gassifier मे निम्न reaction होती है। overall reaction.

$$C_nH_m + \frac{n}{2}O_2 \longrightarrow nco + \frac{m}{2}H_2$$

$$C_nH_m + nH_2O \longrightarrow nco + \left(n+\frac{m}{2}\right) H_2$$

लेकिन यह reaction कई step मे होती है। इसे समझने के लिए हम Gassifier को तीन ~~zone~~ zone मे बाटते है। Gassifier एक hollow cylindrical vessel होता है, जिसमे कोई partion नही होते है। ये तीन zone निम्न है।

1 → Heating & cracking zone →

इस zone मे preheat होकर आई feedstock पुन: Heat होती है, जिससे यह pyrolysis or thermal cracking के कारण यह feedstock छोटे-2 malecule वाले Hydrocarbon मे [illegible]

Scanned by CamScanner

माना FO or naptha (C_nH_m)

C_nH_m
→ CH_4, C_2H_6, C_3H_8, C_4H_{10}
C_2H_4, C_3H_6,
C_2H_2, C_3H_4. etc.

2 → Reaction zone :-

इस zone मे crack होकर आये छोटे molecule वाले Hydrocarbon, O_2 से react ~~करके निम्न~~ करते है, तथा यह/इस reaction मे full combustion होता है।

$$C_nH_m + O_2 \longrightarrow CO_2 + H_2O \quad (Exo)$$

चूंकि यह reaction exothermic होती है। अतः Reaction zone का temp सबसे ज्यादा होता है।
धीरे-2 जब O_2 की मात्रा खत्म हो जाती है, तब small H.C के द्वारा निम्न reaction होती है।

$$C_nH_m + nCO_2 \longrightarrow 2nCO + \frac{m}{2}H_2$$
$$C_nH_m + nH_2O \longrightarrow nCO + (n+\frac{m}{2})H_2$$
{ Endo }

अतः इस प्रकार हमे CO & H_2 प्राप्त होता है।
overall तीनो reaction, exothermic होता है।
अतः Reaction zone का temp सबसे ज्यादा होता है।

3 → Soaking zone :-

इसके बाद gas soaking zone मे आती है। इस zone मे very small molecule वाले H.C, जो react नही हुए है। यहा reaction करते है।

$$CH_4 + CO_2 \longrightarrow 2CO + 2H_2$$
$$CH_4 + H_2O \longrightarrow CO + 3H_2$$
$$C + CO_2 \longrightarrow 2CO$$
$$C + H_2O \longrightarrow CO + H_2$$

Scanned by CamScanner

अतः यहा भी CO & H_2 प्राप्त होता है।
इस प्रकार gassifier के तीनो zone मे होने वाली क्रियाये को मिलाकर overall reaction को निम्न प्रकार लिखते है।

$$\left\{ \begin{array}{l} C_nH_m + \frac{n}{2}O_2 \longrightarrow nCO + \frac{m}{2}H_2 \\ C_nH_m + nH_2O \longrightarrow nCO + (n+\frac{m}{2})H_2 \end{array} \right\}$$

Gassifier से प्राप्त raw gas मे CO & H_2 92-96% तक रहते है। तथा इस raw gas का temp 1300-1400°c होता है। इसे waste heat boiler मे use करके इसका temp 500-550°c कर लेते है। अब इस gas का quench vessel मे ले जाकर process water & spray करते है, जिससे इस gas मे उपास्थित carbon, water के साथ slurry बना ले, तथा इसे carbon slurry seperator मे ले जाकर carbon slurry को seperate कर लेते है तथा एक pond मे इस slurry को collect कर लेते है। अब इस gas मे हो सकता है कि carbon ~~के~~ बहुत अल्प मात्रा मे है, तो इस gas को carbon scrubber मे ले जाकर & process water से wash करते है, जिससे शेष carbon भी remove हो जाता है तथा temp ~~100°c~~ 50-60°c तक हो जाता है। अब इस raw gas को carbon free gas कहते है।

NOTE → Raw gas ~~carbon~~ को CO conversion sec मे ले जाने से पहले इसमे ~~gas~~ से carbon को NIL करते है, क्योंकि यह catalyst को destroy करती है। या catalyst की poison होती है। (Amount of carbon 1 mg/m^3)

Scanned by CamScanner

* CO conversion section *

Feedstock से हमे Hydrogen प्राप्त करना हमारा main purpose है। अतः हमे Raw gas से CO को हटाना पड़ता है, चूंकि CO, किसी solvent मे soluble नही है। अतः इसलिए CO को हम CO_2 मे conversion करा लेते है तथा CO_2 बहुत solvent मे soluble होने के कारण easily seperate हो जाती है। इस section मे यही होता है।

CO converter मे होने वाली reaction catalytic होती है। अतः इसमे हम तीन प्रकार के catalyst का use करते है।

1→ Hight temp catalyst (H.T catalyst)
2→ Low temp catalyst (L.T catalyst)
3→ Medium temp catalyst (M.T catalyst)

इसमे से generally H.T & L.T catalyst का use ज्यादा होता है। अतः इनके बारे मे हम अध्ययन करेंगे।

* High temp catalyst *
(H.T catalyst)

H.T catalyst → Fe_2O_3 (Brown oxide of Iron) 85%, promotor Cr_2O_3 (15%) minute amount (Al_2O_3, K_2O)

ये Al_2O_3, K_2O, high temp पर catalyst को powder form मे convert नही होने देते।

Active range → 330 – 550°c

operating range → 350 – 500°c

Scanned by CamScanner

poison → H.T catalyst के लिए sulfur or sulfur के compound (CS_2, H_2S, SO_2 etc), Hallogen (F, cl, Br, etc) As, & O_2 etc poison है।
H.T catalyst थोड़ी अल्प मात्रा मे sulfur or sulfur के compound को सहन कर लेती है।

*. limitation of H.T catalyst :-
यह inlet मे co को कितना भी ले लेती है, लेकिन outlet मे 2-3% co छोड़ देती है।
" Bulk of co in inlet but in outlet it leave 2-3% co unconverted.

* L.T. catalyst *

catalyst → cuo (copper base catalyst)
Active range → 200 - 260°c

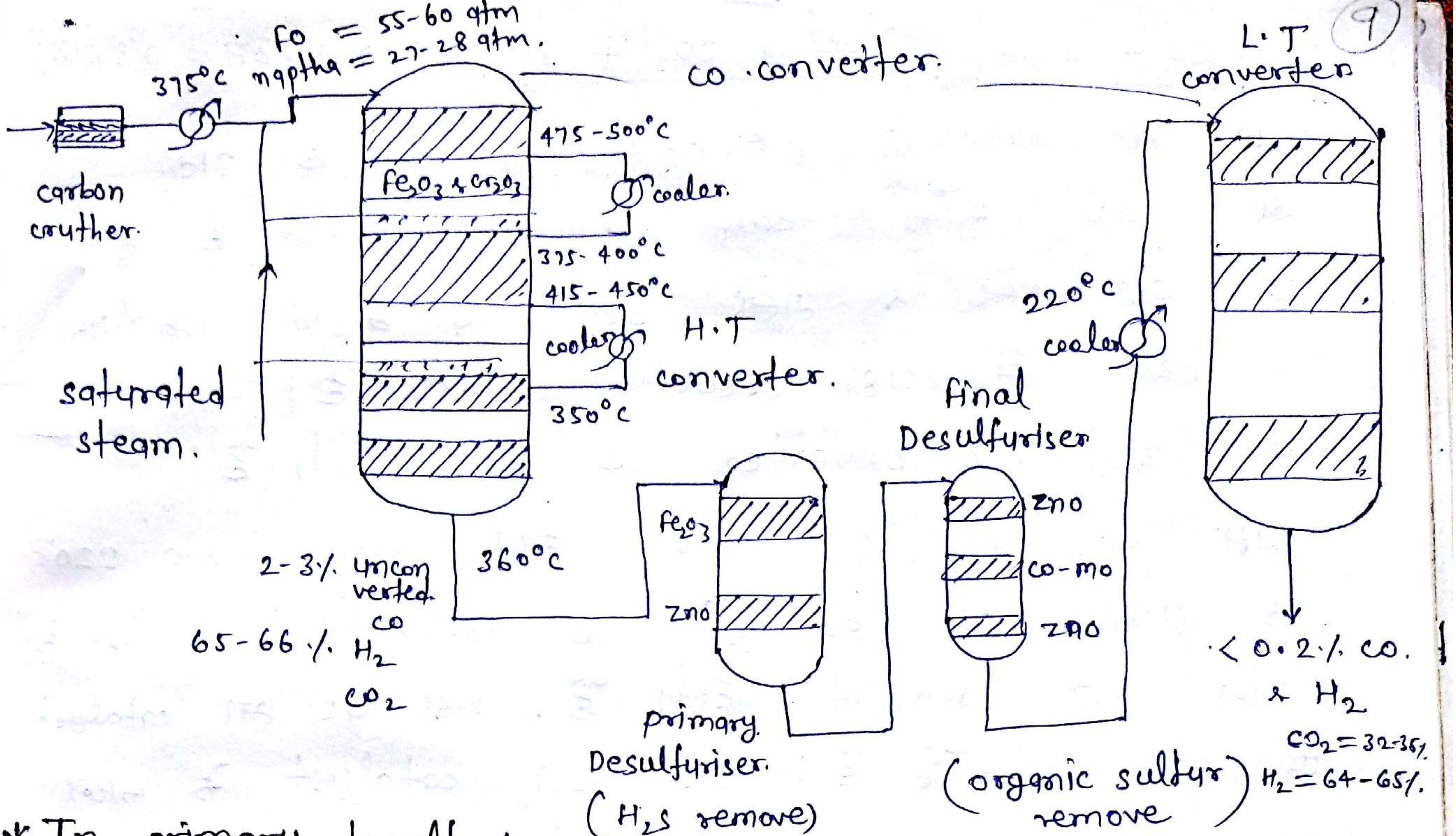
poison → LT catalyst, sulfur or sulfur के compound की थोड़ी मात्रा भी नही झेल पाती है।

*Limitation of LT catalyst :-
यह inlet मे co 2-3% लेती है तथा outlet मे, ~~0.2%~~ less than 0.2% co छोड़ती है।
" In inlet 2-3% co but in outlet it leave less than 0.2% co unconverted.

NOTE → L.T catalyst is costly & efficient than H.T catalyst.

* M.T catalyst → zno (zinc based catalyst)

Scanned by CamScanner



*In primary desulfuriser :-

$ZnO + H_2S \longrightarrow ZnS + H_2O$

$Fe_2O_3 + H_2S \longrightarrow FeS + H_2O.$

*In final desulfuriser *

$H_2 + COS \xrightarrow{Co+Mo} H_2S + CO.$

NOTE → primary desulfuriser मे से H_2S remove करते है; तथा final desulfuriser मे organic sulfur compound को Co+Mo catalyst की सहायता से H_2S मे बदल लेते है तथा पुनः H_2S को ZnO (catalyst) से pass करकर sulfur को remove कर लेते है।

* process description *

Raw gas को carbon crutchur से pass करकर carbon को NIL कर लेते है। अब इस Raw gas को temp 375°c (लगभग) करके CO H.T. converter मे भेजते है तथा steam भी देते है, जिससे CO, CO_2 मे convert होता है। H.T catalyst यहा पर CO को CO_2 मे convert करता है।

Scanned by CamScanner

$CO + H_2O \xrightarrow{catalyst} CO_2 + H_2$ (EXO. $-\Delta H = 9.8$ Kcal) (11)

चूंकि यह reaction exothermic होती है अतः इसे cool करके temp maintain करते है तथा पुनः इसे दूसरे & तीसरे bed पर भेजकर catalyst की help से यही reaction कराते है। outlet से 2-3% unconverted co प्राप्त होती है।

इस gas को Desulferise करके तथा temp 220°c तक लाकर इसे एक दूसरे co converter मे देते है इसमे L.T catalyst होती है, यहा पर भी catalyst के कई bed होते है। अतः L.T catalyst के कारण co, CO_2 मे convert होती है तथा outlet मे less than 0.2% co तथा H_2 प्राप्त होती है।

NOTE :-

*. 1) $CO + H_2O \xrightarrow{cat} CO_2 + H_2$

इस reaction मे co को potential hydrogen भी कहते है, क्योंकि एक mol co, one mol hydrogen produce कर रहा है।

2) CO बहुत ही toxic gas है। अगर हम इसकी 0.3 ppm amount भी सूंघ ले to we gone to chailapade.

* space velocity *

space velocity is defined as valumetric flow rate of gas per unit volume of the catalyst per unit time

Unit → sec^{-1}

Scanned by CamScanner

NOTE →

1 → अगर space velocity ज्यादा है, तो reactant को rxn के लिए time कम मिलेगा, जिससे Reactant unconverted ही outlet से findout हो जायेगा। अतः Reactant नुकसान होगा।

2 → अगर space velocity कम है, तो Reactant को rxn के लिए ज्यादा समय मिलेगा. जिससे Rate of Production मे कमी होगी।

3 → अतः हम space velocity को ऐसा maintain करेंगे कि प्रत्येक Reactant, catalyst के साथ sufficient time तक रहे तथा proper rxn होने के बाद findout हो।

* CO_2 removal section *

CO & CO_2 ammonia production के लिए use होने वाली catalyst के लिए poison होती है, अतः हमे CO_2 को remove करना पड़ता है।

CO_2 को remove करने के लिए Absorption का use करते है। यह दो प्रकार का होता है।

1 → physical absorption →

वह absorption जिसमे chemical reaction नही होता है।

" physical absorption is known as that absorption in which chemical rxn does not take place.

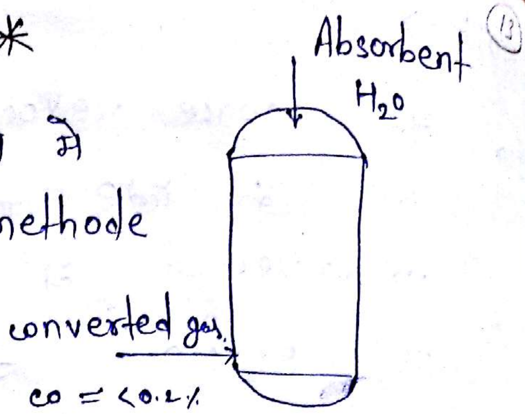
There are two types of physical absorption.

(i) washing with H_2O

(ii) Rectisol process.

Scanned by CamScanner

* washing with H_2O *



$CO = < 0.2\%$
$CO_2 = 32 - 35\%$
$H_2 = 64 - 65\%$
etc

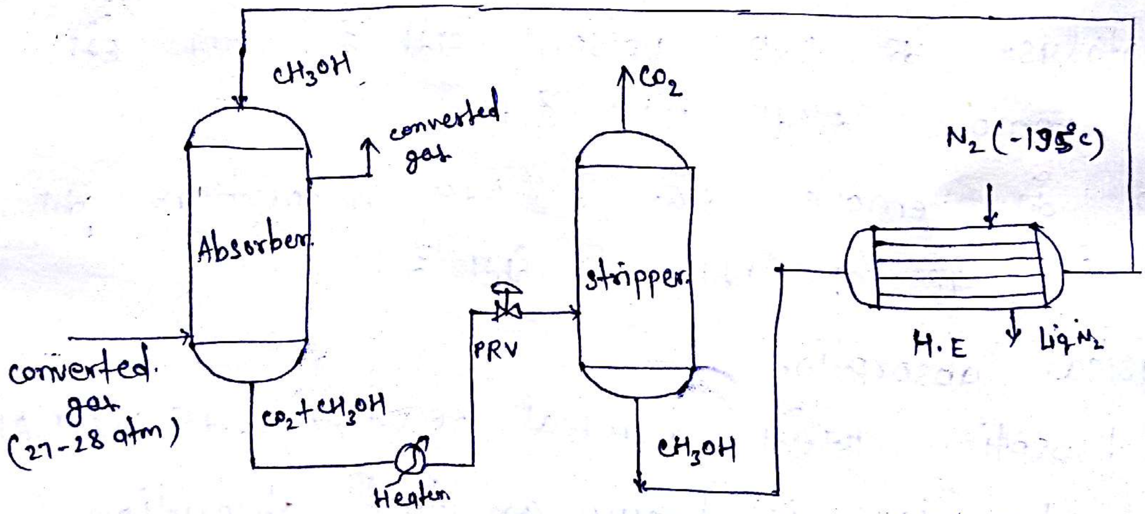
इस process मे absorbent के रूप मे water का use करते है। यह methode पहले use होता था। इसके लिए water का large amount की consumption होती है क्योकि water मे CO_2 ज्यादा soluble नही है। CO_2, water मे 2 - 3% ही absorb होती है। अतः यह methode economical नही होगा।

* Rectisol process *

इस process मे absorbent के रूप मे chilled liq. CH_3OH (methanol) (-70°c) का use करते है।

methode of production of methanol :-

$$CO + 2H_2 \xrightarrow{NiO} CH_3OH$$



* Rectisol process केवल partial oxidation plant मे लगाये जाते है, क्योकि इस plant मे A.S.U होता है, जहा से हमे pure O_2 & N_2 प्राप्त हो जाता है।

Scanned by CamScanner

* process description *

Absorber मे ऊपर से CH_3OH देते है तथा नीचे से converted gas देते है। CH_3OH chilled होने के कारण वह converted gas मे उपस्थित CO_2 को liquified कर देती है जिससे CO_2, CH_3OH के साथ solution बनकर outlet से बाहर आ जाती है। अब इसे heat करके तथा pressure reduce करके stripper मे भेजते है, जहा से CO_2 top से तथा CH_3OH bottom से प्राप्त हो जाता है। bottom से प्राप्त CH_3OH को shell & tube type H.E मे Liq N_2 (-195°c) से chilled करके Absorber मे भेज देते है।

* ~~CH_3OH~~ इस process से converted gas मे CO_2 की मात्रा लगभग NIL हो जाती है।

2 → Absorption accompanied with chemical reaction ÷ (conventional process)

यह वह absorption है, जिसमे chemical reaction होता है।

There are three types of conventional process

1 → Hot potassium carbonate (H.P.C process)

2 → M.E.A process. (Girbotol process)

3 → caustic ~~soda~~ wash process.

Scanned by CamScanner

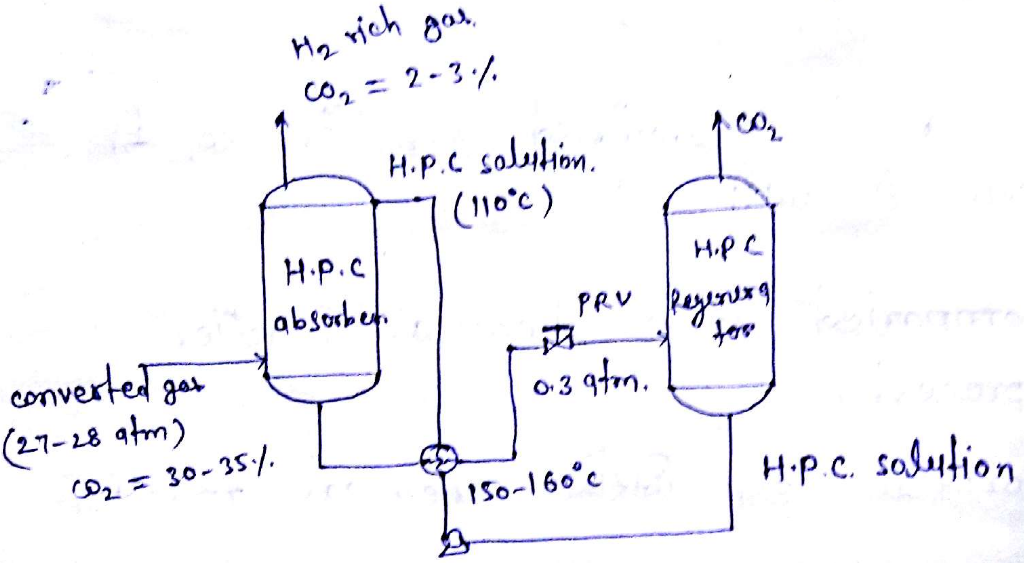
* H.P.C. process *

इस process में Absorbent के रूप में Hot potassium carbonet (solution with water) का use करते है।

÷ composition of Absorbent ÷
(solution)

K_2CO_3 = 25 - 30% } solution.
H_2O = 70 - 75%

यह low temp पर CO_2 remove नहीं करती है। अतः इसे 110°c तक heat करना पड़ता है।



÷ In absorber. ÷

$$K_2CO_3 + H_2O + CO_2 \xrightleftharpoons{H.P.\ L.T} 2KHCO_3$$

÷ In Regenerator. ÷

$$2KHCO_3 \xrightleftharpoons{L.P.\ H.T.} K_2CO_3 + H_2O + CO_2$$

* process description *

H.P.C Absorber मे H.P.C solution को top से तथा converted gas. को bottom से डालते है, जिससे HPC solution, gas मे उपस्थित CO_2 से reaction करके Potassium bicarbonet बनाता है। इस $KHCO_3$ को

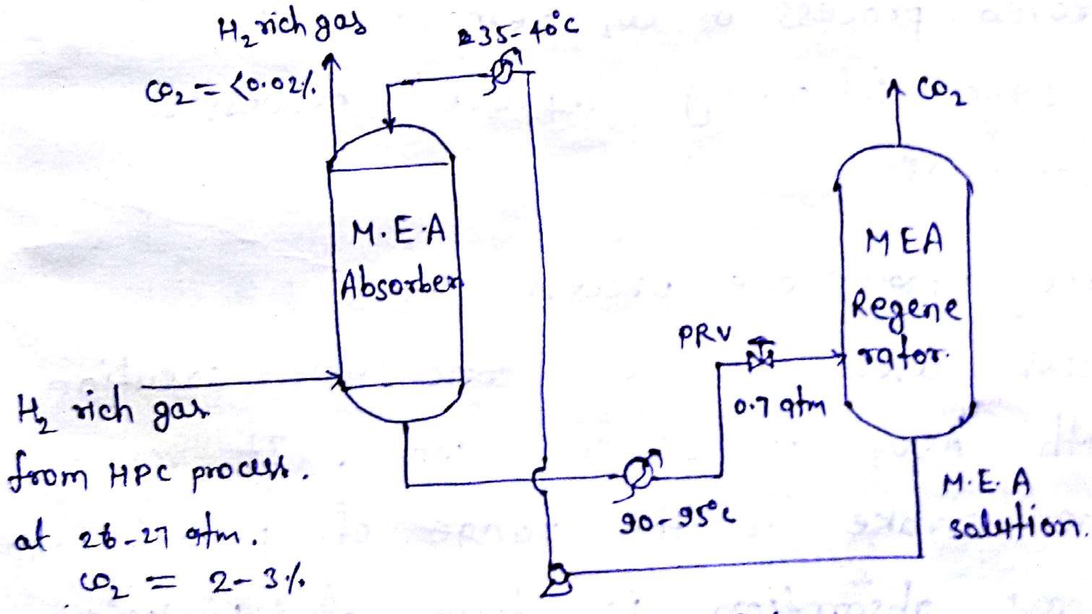
Scanned by CamScanner

heat करके तथा pressure reduce करके H.P.C Regenerator मे भेजते है. जिससे HPC solution & CO_2 seperate हो जाते है। bottom से प्राप्त H.P.C solution को absorber मे भेज देते है।

NOTE → यह inlet मे 30-35 % CO_2 लेती है तथा outlet मे 2-3 % CO_2 छोड़ती है।

* M.E.A process *

इस process मे absorbent के रूप मे 20-25 M.E.A solution (with H_2O) का use करते है। यह Low temp पर भी कार्य करती है। M.E.A solution highly corrosive होती है। अत: इसका use ज्यादा नही होता है But यह CO_2 के साथ H_2S भी remove करती है।



NOTE → यह inlet मे 2-3% ~~30-35 2-3%~~ CO_2 लेती है तथा less than 0.02% outlet मे छोड़ देती है।

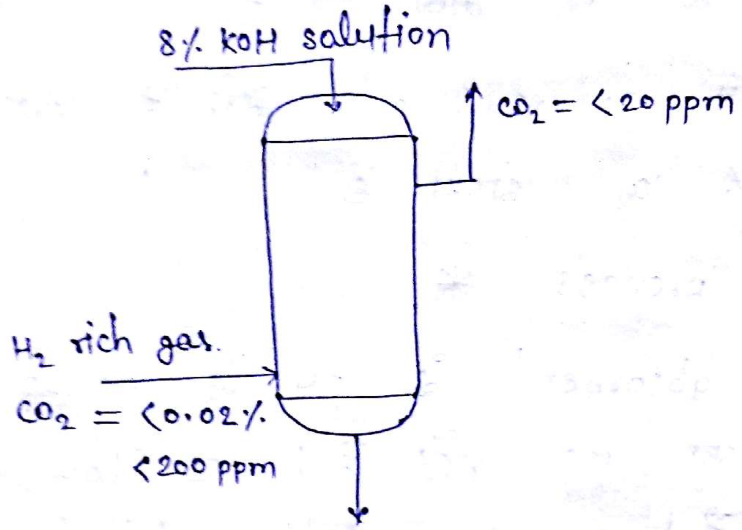
$$2RNH_2 + H_2O + CO_2 \xrightleftharpoons{H.P.LT} (RNH_3)_2CO_3 \quad \text{[In MEA Absorber]}$$

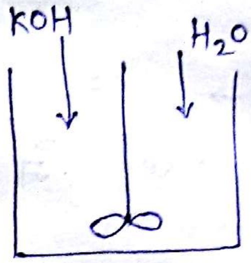
$$(RNH_3)_2CO_3 + \phi \rightleftharpoons 2RNH_2 + H_2O + CO_2 \quad \text{[In Regenerator]}$$

Scanned by CamScanner

* caustic ~~soda~~ wash * process

इस process मे absorbent के रुप मे 8% KOH solution (with H_2O) का use करते है।





* Reaction ÷

$$KOH + H_2O + CO_2 \longrightarrow KHCO_3 + H_2O$$

* Improved process of CO_2 removal *

During late 1950 following improved processes for CO_2 removal.

1 → Gea - marco ve~~ntro~~trocoke process ÷

This process uses 25 - 30% conc H.P.C solution added with As_2O_3 is 15 - 30% conc. It remove CO_2 in one stroke in the range of 0.05% (500 ppm) In this case absorption is done at 60 - 100°c & Regeneration is done at the temp above 110°c In this solution As_2O_3 acts an activator & corrosion inhibitor. This activator increases the efficiency of H.P.C by 10 - 20 time.

It uses very low heat in compresion to other process.

But As is poisonous. so apliant disposal (18)
As for pollution control norms as contains in the surface water should not be more than 0.2 ppm.

2 → Beni-field process *

It uses. 25-30% conc HPC solution along with 3% DEA (Di ethanol amine). The rate of Absorption was found tremendously high & CO_2 was found in outlet of the absorber upto 500 ppm (0.05%)
But so no furthur M.E.A
& outgoing Hydrogen rich gas was being sent to final purification section using methanation process

3 → catacarb process *
25-30% HPC solution + 10-12% MEA solution + V_2O_5 3% conc + 7.5% sodium borate का mixture बना ले तथा इसे absorbent के रूप मे use करे तो CO_2 outlet मे <0.1% तक रह जाती है। यह very good process होता है।

4 → Dual solvent process *
MEA & TEA are mixed together and used as a absorbent It gives a result like catacarb process. <0.1%

Scanned by CamScanner

* Final purification section *

caustic wash process से प्राप्त gas. मे rich H_2 तथा trace element मे CH4, CO, Ar, etc होते है तथा CO_2 भी 20 ppm तक होती है। अगर हम L.T catalyst न लगाये, तो कुछ मात्रा मे sulfur व sulfur के compound भी होता है।

अगर CO & CO_2 की मात्रा less than 15 ppm तथा H_2S की मात्रा less than 10 ppm हो, तो भी यह synthesis ammonia catalyst के लिए poison का कार्य करता है। अत: इन सबको remove करना पडता है। अत: इस gas को purify करना पडता है, जिससे CO & CO_2 & H_2S etc NIL हो जाय। अत: purify की process जिस section मे करते है, उसे final purification section कहते है।

NOTE → CH4 & Ar ammonia synthesis catalyst के लिए poison नही है।

Final purification की निम्न process है।

1 → cuprous ammonical solution wash ÷

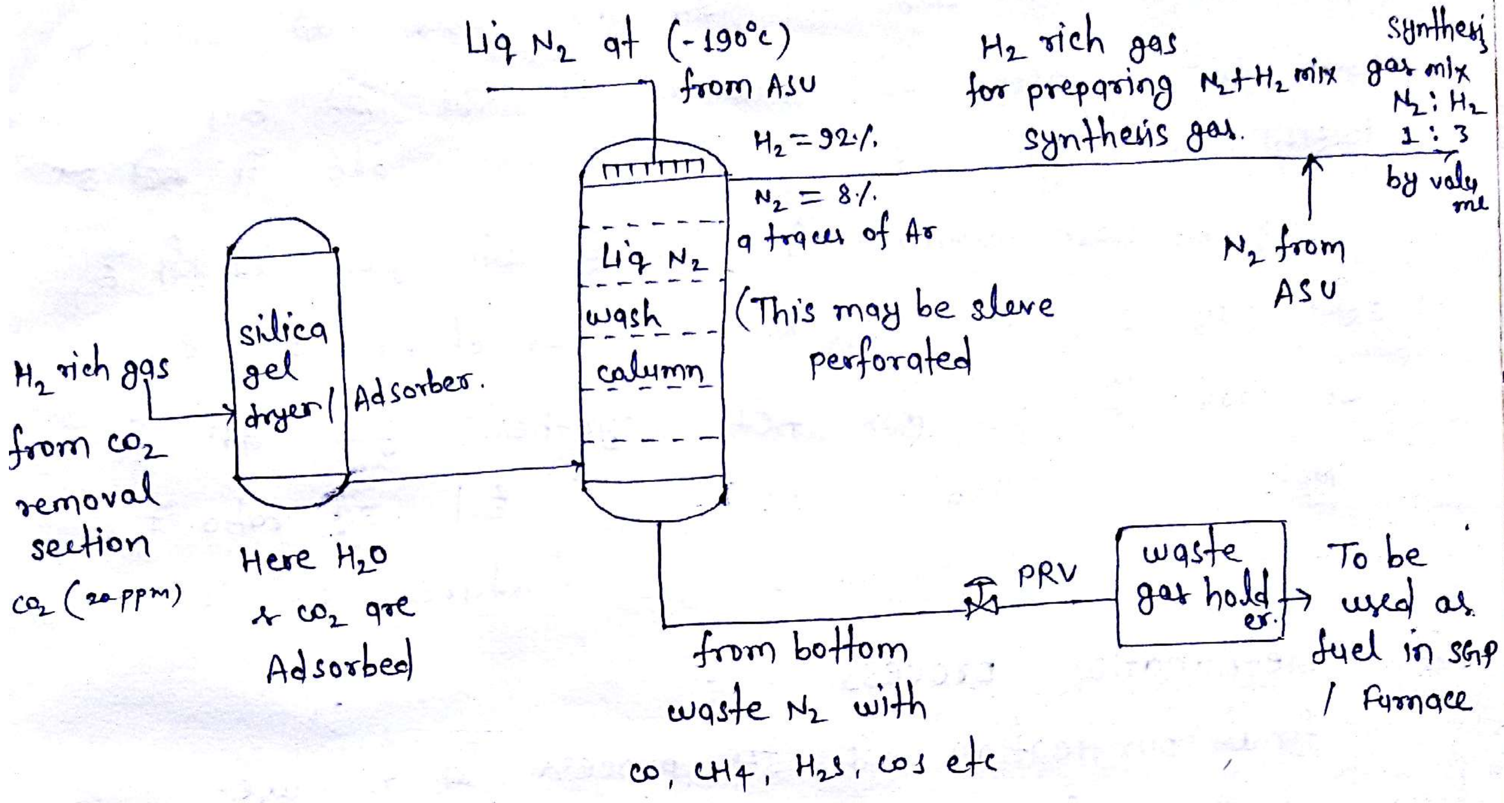
इस process मे gas को cuprous ammonical solution से wash करते है, जिससे gas मे उपस्थित CO, CO_2, H_2S etc, इस solution के साथ complex compound बना लेती है तथा pure H_2 प्राप्त हो जाती है।

आजकल इस process का use नही करते है क्योकि यह process जटिल तथा खर्चीली है।

Scanned by CamScanner

2 → Liquid N_2 wash process. (LNW process). →

इस process का use, partial oxidation process मे होता है, क्योकि इसके लिए ASU चाहिए।



NOTE → CO_2 removal से प्राप्त H_2 rich gas को direct Liq N_2 wash column मे नही डालते है। क्योकि इस gas मे H_2O & CO_2 होते है, जो Liq N_2 wash column मे जाकर liq N_2 के contact मे आकर अपने freezing point पर ice बन जाते है तथा Liq N_2 wash column का मार्ग Jam हो जाता है, जिससे Absorption नही हो पाता है।

* Process description *

CO_2 removal sec से प्राप्त H_2 rich gas को silica gel dryer / Adsorber मे ले जाते है, जिससे इस gas मे उपस्थित H_2O & CO_2 remove हो जाते है। (∵ चूंकि CO_2 & H_2O मिलकर H_2CO_3 बना लेते है)। अब इस gas को Liq N_2 wash column मे ले जाकर absorbent के रूप मे Liq

Scanned by CamScanner

Nitrogen (-190°c) के top से डालते है, जिससे इस gas मे उपस्थित other impurity like as CH_4, sulfur, sulfur compound, co, etc, liq N_2 के साथ bottom से findout हो जाते है। इन सब gases को pressure कम करके waste gas holder मे रख लेते है। जिसका use fuel के रूप मे furnace etc मे करते है।

Liq N_2 wash column के top से जो gas निकलती है, उसमे H_2, 92% H_2, 8% N_2 & traces of Ar होते है। इस gas मे N_2 mix करके synthesis gas बना लेते है, $N_2 : H_2$ का ratio 1:3 रखते है। इस ratio के mixture को ही synthesis gas mixture कहते है।

3→ Methanation process :-

final purification के इस process का use steam reformer process मे होता है।

CO_2 removal sec से प्राप्त H_2 rich gas मे CO, CO_2, CH_4, O_2 etc होते है। इस process मे एक methanator होता है, जो CO & CO_2 को CH_4 मे change कर देता है,

Ex →

$$CO + 3H_2 \xrightarrow{NiO} CH_4 + H_2O$$
$$CO_2 + 4H_2 \xrightarrow{NiO} CH_4 + 2H_2O$$
$$O_2 + 2H_2 \longrightarrow 2H_2O$$

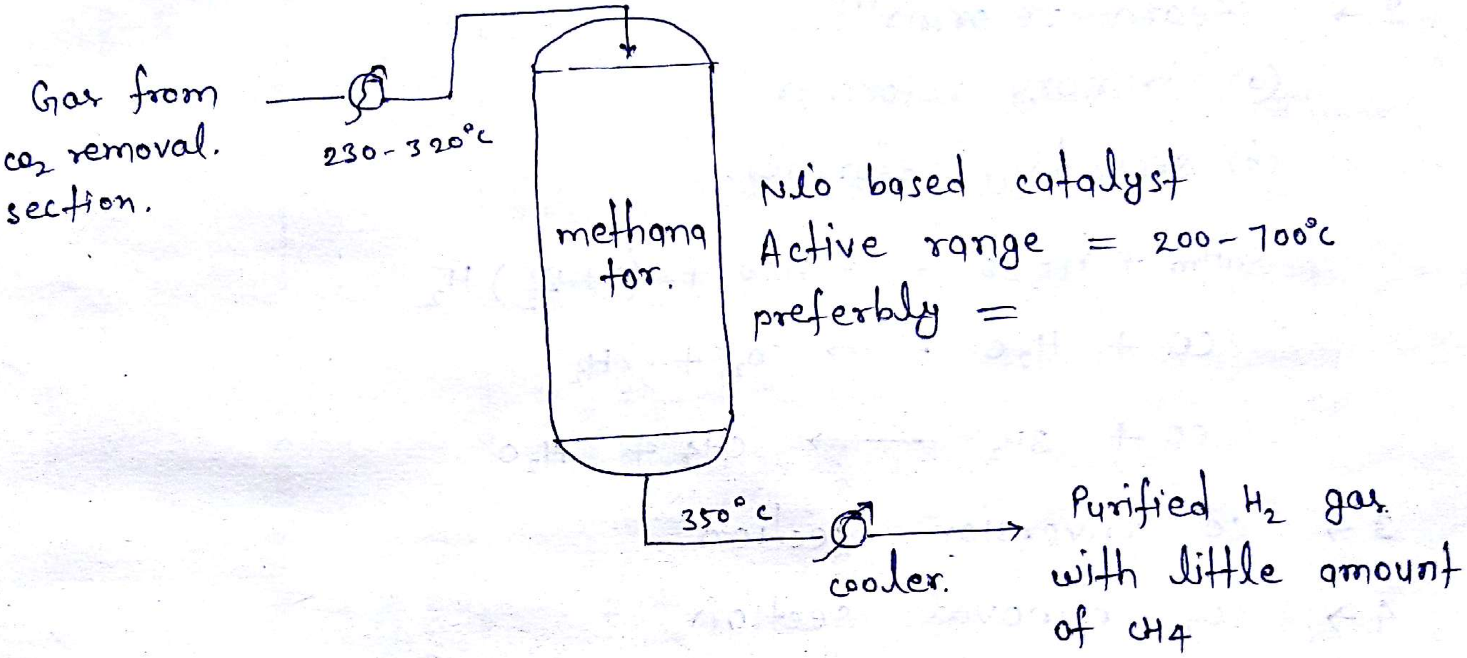
} Exo.

This rxn is known as methanation process.

Scanned by CamScanner

NOTE → methanator मे जो catalyst होती है वह NiO based catalyst होती है, जिसमे NiO (20-30%) promoted by. Al_2O_3 etc.

इसकी Active range 200 - 700°c तक होती है।



÷ some reaction takes place in methanator ÷

$$CO + 3H_2 \xrightarrow{NiO} CH_4 + H_2O$$

$$CO_2 + 4H_2 \xrightarrow{NiO} CH_4 + 2H_2O$$

$$O_2 + 2H_2 \longrightarrow 2H_2O$$

} Exo.

तीनो rxn exothermic होती है, जिससे methanator से निकलने वाली gas का temp increase होकर 350°c हो जाता है।

* steam reformation / steam reforming process *

इस process से Hydrogen बनाने के लिए feed stock की एक specification होनी चाहिए। अतः उसके according F.S का choose करते है। इसके लिए निम्न section होते है।

1 → Hydrofining & Desulfurisation

2 → steam reformation
   (a) primary reformer.
   (b) secondary reformer.

$$C_nH_m + nH_2O \longrightarrow nCO + (n+\frac{m}{2})H_2$$

$$CO + H_2O \longrightarrow CO_2 + H_2$$

$$CO + 3H_2 \longrightarrow CH_4 + H_2O$$

3 → CO conversion section

4 → CO_2 removal section

5 → Final purification (methanation process)

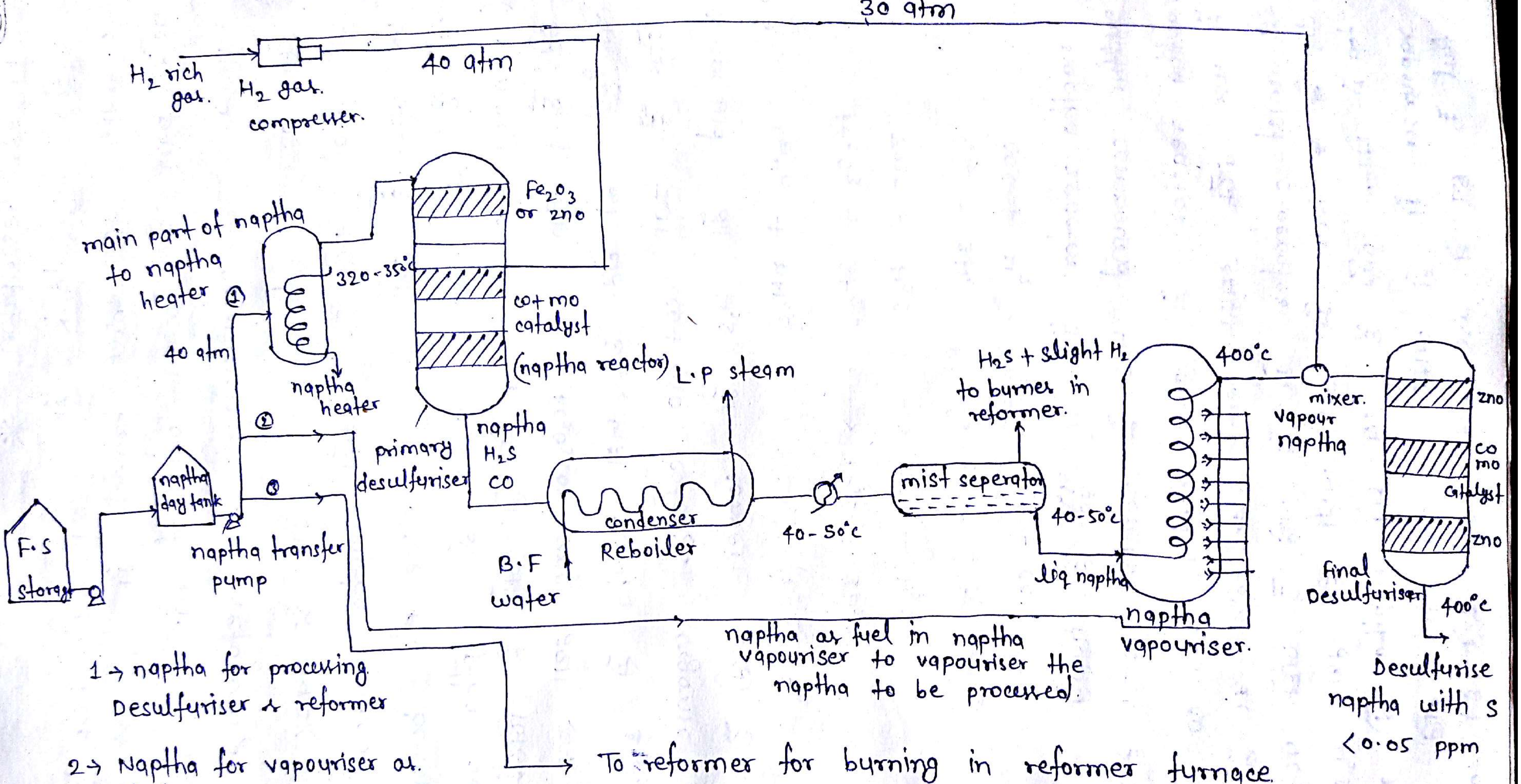
6 → preparation of synthesis gas mixture.

* Hydrofining & Desulfurisation *

steam reforming process. के इस section मे unsaturated HC, olefines, Aromatic HC को H_2 देकर saturated H.C बना देते है, जिसे Hydro-fining कहते है। तथा sulfur & sulfur के compound को remove करते है, जिसे Desulfurisation कहते है।

Scanned by CamScanner

F.S = cracked naptha



1 → naptha for processing Desulfuriser & reformer

2 → Naptha for vapouriser as fuel

3 → Naptha for heating of reformer tubes in primary

* process description *

naptha day tank से pump की help से 40 atm pressure पर three branch मे बाट देते है। इसके पहले part को main part of naptha कहते है, इसी naptha का Desulfurisation & reforming करते है।

इसे पहले naptha heater मे ले जाकर 320-350°c तक heat करते है, जिससे naptha vapour form मे आ जाता है तथा heavy olefine H.C bottom मे रह जाते है। इस vapour naptha को naptha reactor मे or (primary desulfuriser) मे ले जाते है, जिसमे catalyst होते है। एक Bed Fe_2O_3 or ZnO तथा एक bed co+mo catalyst की होती है। जहां naptha से H_2S remove होता है तथा co+mo catalyst organic sulfur compound को H_2S मे convert करती है।

Ex →

$$C_nH_m + nH_2O \longrightarrow nCO + \left(n+\frac{m}{2}\right)H_2$$

$$Fe_2O_3 + 3H_2S \longrightarrow Fe_2S_3 + 3H_2O$$

$$ZnO + H_2S \longrightarrow ZnS + H_2O$$

$$CS_2 + 2H_2 \xrightarrow{co+mo} 2H_2S + C$$

$$COS + H_2 \xrightarrow{co+mo} H_2S + CO$$

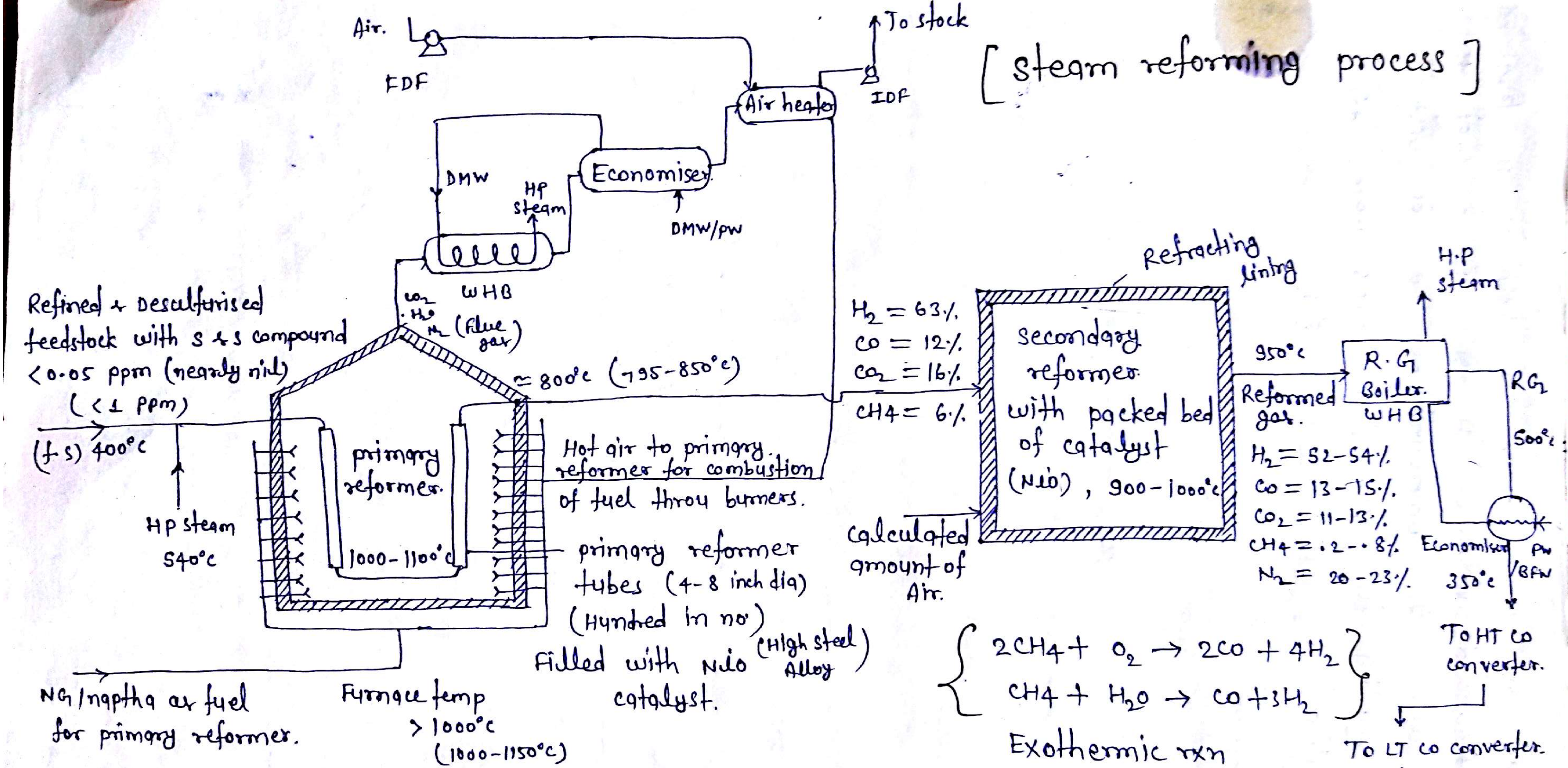
naptha reactor मे H_2 देते है, जिससे organic sulfur compound H_2S मे remove करता है।

naptha reactor से प्राप्त naptha, H_2S, CO को Reboiler मे use करके इसका temp 40-50°c का लेते है तथा इसे mist seperator मे ले जाते है जहाँ पर naptha liq के form मे आ जाती है तथा H_2S & slight H_2 top से निकल जाते है। इस liq naptha को naptha vapouriser मे ले जाकर second part वाले naptha को fuel के रूप मे use करके heat करते है) (400°c) तक

पुनः इस vapour naptha को mixer की help से H_2 मिला देते है। तथा final desulfuriser में ले जाते है जहां पर sulfur & sulfur के compound remove हो जाते है। तथा प्राप्त naptha में less than 0.05 ppm तक sulfur & sulfur के compound होते है।

Scanned by CamScanner

[steam reforming process]



$$\left\{\begin{array}{l} 2CH_4 + O_2 \rightarrow 2CO + 4H_2 \\ CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2 \end{array}\right\}$$

Exothermic rxn

Steam : C
= 3.4 : 1 (minimum)
preferbly = (3.5 - 4)
If less CO formation will be here.

$$\left\{\begin{array}{l} C_nH_m + nH_2O \rightleftharpoons nCO + \left(n + \frac{m}{2}\right) H_2 \\ CO + H_2O = CO_2 + H_2 \\ CO + 3H_2 = CH_4 + H_2O. \end{array}\right\}$$

Endothermic rxn.

Scanned by CamScanner

* process description *

Hydrofining & desulfurising section से प्राप्त naptha (Feedstock) जिसका temp 400°c तक होता है, उसे primary reformer मे भेज देते है तथा उसमे HP steam भेजते है, जिसका temp 540°c होता है। primary reformer मे कई tuber होती है, जिसमे NiO की catalyst भरी रहती है. इसी के through F.S & HP steam को देते है, जिससे निम्न reaction होती है।

$$C_nH_m + nH_2O \rightleftharpoons nCO + (\tfrac{m+2n}{2})H_2$$

$$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$$

$$CO + 3H_2 \rightleftharpoons CH_4 + H_2O$$

ये सभी rxn endothermic होती है। अतः reformer का temp 1000°c से ऊपर रखते है। यहा से product के रूप मे ≃ 800°c temp पर 63% H_2, 12% CO, 16% CO_2, 6% CH_4 होती है। अब इसे secondary reformer मे भेजते है, जिसमे NiO catalyst की bed होती है। यहा पर निम्न rxn होती है। इसमे Air की calculate मात्रा देते है।

$$CH_4 + O_2 \rightarrow 2CO + 4H_2$$

$$CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2$$

ये reaction ~~endot~~ exothermic होती है। अतः product का temp 950°c होता है तथा product के रूप मे H_2, (52-54%), CO (13-15%, CO_2 (11-13%), CH_4 (.2-.8%); N_2 = (22-23%) होते है। अब इसे cool करके next section मे भेज देते है।

Scanned by CamScanner

NOTE →

1→ steam & carbon की ratio minimum 3.4 : 1 लेते है। preferably (3.5 - 4),

इससे कम होने पर F.S मे उपस्थित carbon unreact जायेगा तथा tube मे carbon formation होगा तथा reaction बन्द हो जायेगा।

तथा catalyst भी खराब हो जायेगा।

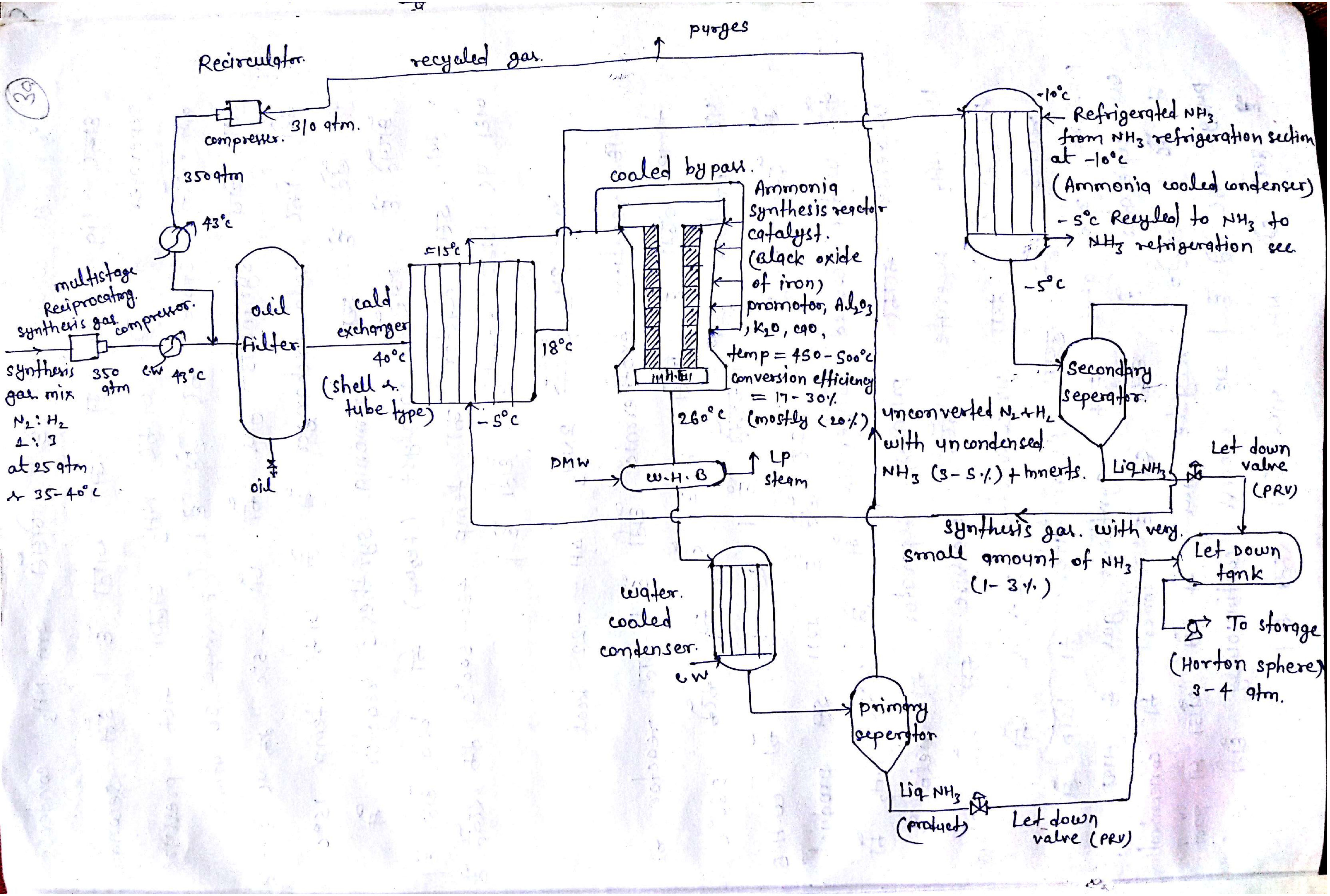
2 → secondary reformer मे Air की इतनी मात्रा देते है कि reaction के बाद oxygen complete समाप्त हो जाय तथा product मे 22-23 % N_2 भी रहे, जिससे N_2 & H_2 की इस mixture मे 1 : 3 की ratio भी रहे।

* Manufacturing of Ammonia *

*process description *

partial oxidation process या steam reforming process से प्राप्त synthesis gas ($N_2 : H_2$ (1 : 3)) को compressor की help से pressure 350 atm करके तथा temp 43°c करके oil filter मे ले जाकर oil remove करते है। क्योंकि compress करने पर synthesis gas mixture मे कुछ oil के particle आ गये हो। अब gas mixture को cold exchange मे ले जाते है, तथा cool करके इसका temp 18°c करके इसे ammonia reactor मे न ले जाकर Ammonia cooled condenser मे ले जाते है, क्योंकि इस gas mixture मे NH_3 (3-5%) होती है। अतः यह gas mixture से ammonia नही बनने देगी। (Law of mass action) | अतः इस gas को ammonia cooled condenser मे ले जाकर NH_3 refrigerant

Scanned by CamScanner



Scanned by CamScanner

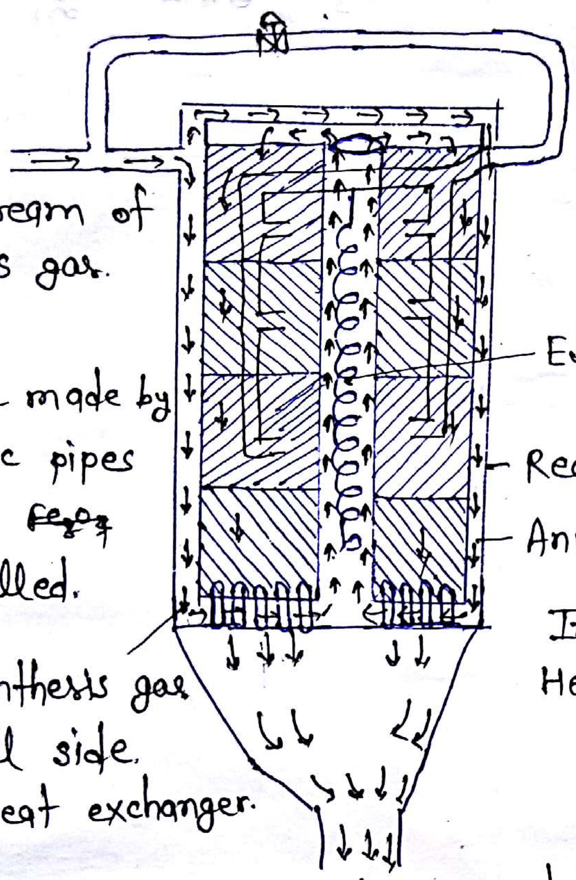
(-10°c) से cool करते है। जिससे gas NH_3 condense होकर Liq form मे आ जाती है। इसे secondary seperater मे ले जाकर NH_3 अलग करके pressure कम करके store कर लेते है। (pressure 30 atm) तथा शेष synthesis gas. को जो -5°c तक पर होती है उसे फिर cold exchanger मे ले जाकर temp 15°c कर लेते है तथा Ammonia synthesis reactor मे भेजते है, जिसमे catalyst (Fe_3O_4) की bed होती है। तथा इस reactor का temp 450-500°c तक रखते है जहा पर निम्न reaction होती है।

$$N_2 + 3H_2 \xrightleftharpoons{Fe_3O_4} 2NH_3 \quad \Delta H = -22 \text{ kcal.}$$

यह reaction exothermic होती है। अतः reactor का temp बढ़ता है, जिसे H.E से कम करके 260°c पर product को निकालते है। इस heat को W.H.B मे देकर heat कम कर लेते है तथा इस product को water cooled condenser मे ले जाकर NH_3 को condense कराकर primary seperator की help से Liq NH_3 seperate करके pressure कम करके store कर लेते है। तथा unconverted N_2 + H_2 को recyle करके तथा Recirculator की help से pressure 350 atm करके synthesis gas के साथ oil seperator मे भेज देते है। innert की concentration न बढे। इसलिए recycle gas मे से थोडा सा part purge कर देते है। यह process continuously होती रहती है तथा हमे NH_3 प्राप्त होती रहती है।

Scanned by CamScanner

* Actual construction of Ammonia synthesis reactor *



NOTE → 1) most of the plant of the world for the mfg of NH_3 is fabourable condition.

temp — 450 - 550°c

pressure — 300 - 350 atm.

2) Fixed bed का temp अधिक होने पर cold by pass synthesis gas करते है उस fixed bed को cool करते रहते है। तथा यह synthesis gas. NH_3 की Reactant भी होती है। अतः Law of mass action के through, rate of reaction भी increase हो जाती है।

Scanned by CamScanner

3 → Haber नामक scientist ने सर्वप्रथम NH_3 बनाया था।

4 → Haber bosch process NH_3 बनाने की सबसे पुरानी process है।

* Catalyst *

catalyst are specific material or special formulation which is used for important chemical reaction / processes. for economical production.

It inhances the rate of reaction & saves a lot of energy. in compresion to non catalytic process.

catalyst may contain many constituents.
catalyst also help in pallution control & increasing the efficiency of plant operation..
This result in low production cost, generally catalyst are costly & selective to use.

* properties of catalyst *

catalyst must have following properties.

1→ Activity
2→ mechanical strength.
3→ selectivity.
4→ physical sinteravity
5→ High life time.
6→ Low cost.

Besides this properties in general following property must be there which is of physical nature.

1→ size & shape.
2→ crushing strength
3→ porosity.
4→ pore valume
5→ pore size distribution (uniform)
6→ specific gravity.
7→ packing density (bulk density)
8→ surface area
9→ crystal form
10→ water of absorption. (no hygroscopic)

Scanned by CamScanner

* Catalyst *

catalyst are specific material or special formulation which is used for important chemical reaction / process. for economical production.

It inhances the rate of reaction & saves a lot of energy. in compresion to non catalytic process.

catalyst may contain many constituents.

catalyst also help in pallution & contral & increasing the efficiency of plant operation..

This result in low production cost, generally catalyst are costly & selective to use.

* properties of catalyst *

catalyst must have following properties.

1→ Activity
2→ mechanical strength.
3→ selectivity.
4→ physical sinteravity
5→ High life time.
6→ Low cost.

Besides this properties in general following property must be there which is of physical nature.

1→ size & shape.
2→ crushing strength
3→ porosity.
4→ pore valume
5→ pore size distribution (uniform)
6→ specific gravity.
7→ packing density (bulk density)
8→ surface area
9→ crystal form
10→ water of absorption. (no hygroscopic)

Scanned by CamScanner

* CO conversion catalyst *

CO conversion catalyst are mainly two types.

1 → High temp CO conversion catalyst (H.T catalyst)
2 → Low temp CO conversion catalyst (L.T. catalyst)
3 → M.T catalyst. (very small use).

* H.T catalyst *

H.T catalyst is brown oxide of iron & simply iron base catalyst. It contains 80 - 85 % Fe_2O_3 & upto 15% Cr_2O_3 which is promotor. and also acts as desintering agent to provide sintering resistance to.

A small amount of A_2O. Al_2O_3 & K_2O is also use as binding material.

Active range = 330 - 550°c
operating range = 350 - 500°c
Bulk density = 1.1 - 1.2
Life = 3 - 4 years.

Built in pellet form of $\frac{1}{2}$ inch × $\frac{1}{2}$ inch × $\frac{1}{2}$ inch.
In HT catalyst may bear bulk % of CO in inlet. but it leaves 2-3% CO unconverted in outlet.

* poisons → It can resist small amount of sulfur & sulfur compound. But high sulfur, H_2S, COS, marcaptens, phosphet in H_2O, O_2, As, compound & High carbon are poisons for H.T catalyst.

Scanned by CamScanner

* L.T catalyst *

LT catalyst is copper base catalyst made up of CuO supported by ZnO & Al_2O_3. its ~~active~~

Active range → 200 – 260°C

operating range → 180 – 250°C

Bulk density → 1.2 – 1.5

It is made in pellet form then 5mm x 5mm x 5 mm.

It can talarate maximum 3% CO in inlet and leaves CO in outlet less than 0.2% unconverted CO.

* poisons → Highly ~~sue~~ susceptiable of sulfur & sulfur compound, Hallogen's, O_2 & High temp.

HT catalyst is Fe_2O_3 which is reduce to Fe_3O_4 in the CO converter by steam & gas mixture in the converter.

Both catalyst get damage by high temp if operated over the range.

* M.T catalyst *

M.T catalyst is zinc base catalyst & made up of ZnO & Cr_2O_3. It properties are very close to LT catalyst.

Active range → 260 – 350°C

Scanned by CamScanner

* methanation catalyst *

methanation catalyst is Nickel based catalyst. which is used for final purification of hydrogen to be used in synthesis gas mixture for producing NH_3. It is basicaly NiO suported by Al_2O_3 & minute amount of SiO_3. percentage of NiO normaly 15-30% and rest is Al_2O_3 & SiO_3. sometimes percentage of NiO is used upto 60%. there is high impurity in the feed.. It is used where co% and co_2% is lesser such as after the use of L.T catalyst.

Active range → 200-700°c
operating range → 230-320°c (may be use upto 350°c)
Bulk density → 0.4-1.0 kg/l

* poisons → sulfur & sulfur compound, Hallogens & As.

NOTE → Tolarate limit of $(co + co_2)$% in the inlet for the methanation catalyst is maximum 3%.

* primary reformer catalyst *

primary reformer catalyst contain 15-35% NiO (normally 20-30%) which is reduce to nickel & this reduced catalyst in the form of nickel acts as catalyst in the primary reformer. Its main constituents of NiO supported by Al_2O_3, calcium Aluminate, & very small amount of CaO, MgO, K_2O Na_2O & silica.

Active range → 400-1200°c
operating range → 700-850°c

Scanned by CamScanner

* poisons → sulfur & sulfur compound, Hallogens, Lead, As. & sodium compound.

* secondary reformer catalyst *

secondary reformer catalyst is also nickel based catalyst. It contain mainly NiO whose percentage may varry as for the analysis of the feed gas. supported by Al_2O_3 & Cr_2O_3.

It has got very high active range of temp & can withstand very high temp even upto 1340°c.

operating range → 900 – 1200°c

It is used in secondary reformer for reducing the percentage of CH_4 in the incoming gas. so that CH_4 % in outlet gas. ~~remain~~ of secondary reformer remains 0.2 – 0.8 % only.

* poisons → poisons are sulfur, hallogens & As.

* Ammonia synthesis catalyst *

Ammonia synthesis catalyst is black oxide of iron which is reduce to iron by following reaction.

$$Fe_3O_4 + 4H_2 \rightleftharpoons 3Fe + 4H_2O.$$

Scanned by CamScanner

if Fe_3O_4 is promoted by only Al_2O_3 (2-5%)
(95-98%)
then it is called as singly promoted catalyst.

if Al_2O_3 & K_2O both are use as promotor then catalyst is known as double promoted catalyst

if promoted by Al_2O_3, K_2O & CaO then it is known as tripple promoted catalyst.

if promoted by Al_2O_3, K_2O, CaO & MgO then it is known as quardiple promoted catalyst.

Active range. → normly more than 300°c
operating range → 350 - 550°c

Its conversion efficiency at 450 - 500°c in the range of 17- 30%.

* poisons → CO, CO_2, sulfur & sulfur compound.
O_2, H_2O, CH_4, P, As, Hallogens & oil.

Even 10 ppm H_2S may spoil whole catalyst.
catalyst life is 2- 3 years,

NOTE → .

1 → CH_4 does not act as poison even at high conc
2 → space velocity in Ammonia synthesis catalyst.
varries 20000 - 25000 sec^{-1} maximum upto 50000 sec^{-1}
3 → Higher space velocity higher pressure is fabourable
4 → Higher in the NH_3 in the inlet lower will be production for conversion to NH_3

Scanned by CamScanner

5→ For higher rate of production high pressure that is higher space velocity will be required.

* Diff processes of NH_3 production *

1→ Haber bosch process *

(i) working pressure. ⟶ 325 - 350 atm
(ii) catalyst bed temp ⟶ 450 - 560°c
(working temp)
(iii) catalyst. ⟶ iron based catalyst suported by. Al_2O_3 & K_2O, d
(iv) conversion efficiency. → 13 - 17 %
(v) space velocity → 8000 - 10000 sec⁻¹

2→ Frauser synthesis process *
(i) working pressure ⟶ 280 - 300 atm
(ii) catalyst bed temp ⟶ 520 - 550°c
(iii) conversion efficiency. ⟶ 12 - 14 %.
(iv) catalyst ⟶ Fe_3O_4 promoted by. Al_2O_3 & K_2O.

3→ American nitrogen engg corporation process *
This is very similar to haber bosch process
working pressure → 350 atm
catalyst bed temp. → 500 - 550°c
conversion efficiency → 14 - 18 %.
catalyst ⟶ iron based catalyst promoted by Al_2O_3 & K_2O.

Scanned by CamScanner

* Ammonium sulphate *

[$(NH_4)_2SO_4$]

* properties *

1 → Malecular wt = 132

2 → Melting point = 80°c

3 → Boiling point = range from 235°c to 280°c

4 → sp. gr = 1.769

5 → Bulk density = 962 kg/m³

6 → Angle of repose = 28°

7 → very soluble in water & hygroscopic.
(74 gm / 100 gm)

8 → white crystal

* Methode of production *

1 → By direct neutralization process. (commercial process)

$$2NH_3 + H_2SO_4 \longrightarrow (NH_4)_2SO_4$$

2 → By scrubbing the coke oven gas with dilute H_2SO_4 & producing Ammonium sulphate as by product. (1% NH_3 in coke oven gas)

3 → During mfg of caprolactum which is the essential raw material of nylon.6, Ammonium sulphate is produced as by product.
with 1 ton of caprolactum, 4 ton A.S is also produced.

Scanned by CamScanner

4 → Double decomposition methode (Mersebung process): for mfg of Ammonium sulphate. :-

Raw material → NH_3, CO_2, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ (zypsum)

$$NH_3 + H_2O \longrightarrow NH_4OH$$

$$2NH_4OH + CO_2 \longrightarrow (NH_4)_2CO_3 + H_2O$$

$$(NH_4)_2CO_3 + CaSO_4 \cdot 2H_2O \longrightarrow CaCO_3 + (NH_4)_2SO_4 + H_2O$$

* Direct neutralisation process *

* Raw material *

1 → Liq NH_3 (Anhydrous NH_3)

2 → commercial (98%) H_2SO_4

* chemical reaction *

$$2NH_3 + H_2SO_4 \longrightarrow (NH_4)_2SO_4 \quad (\text{EXO})$$

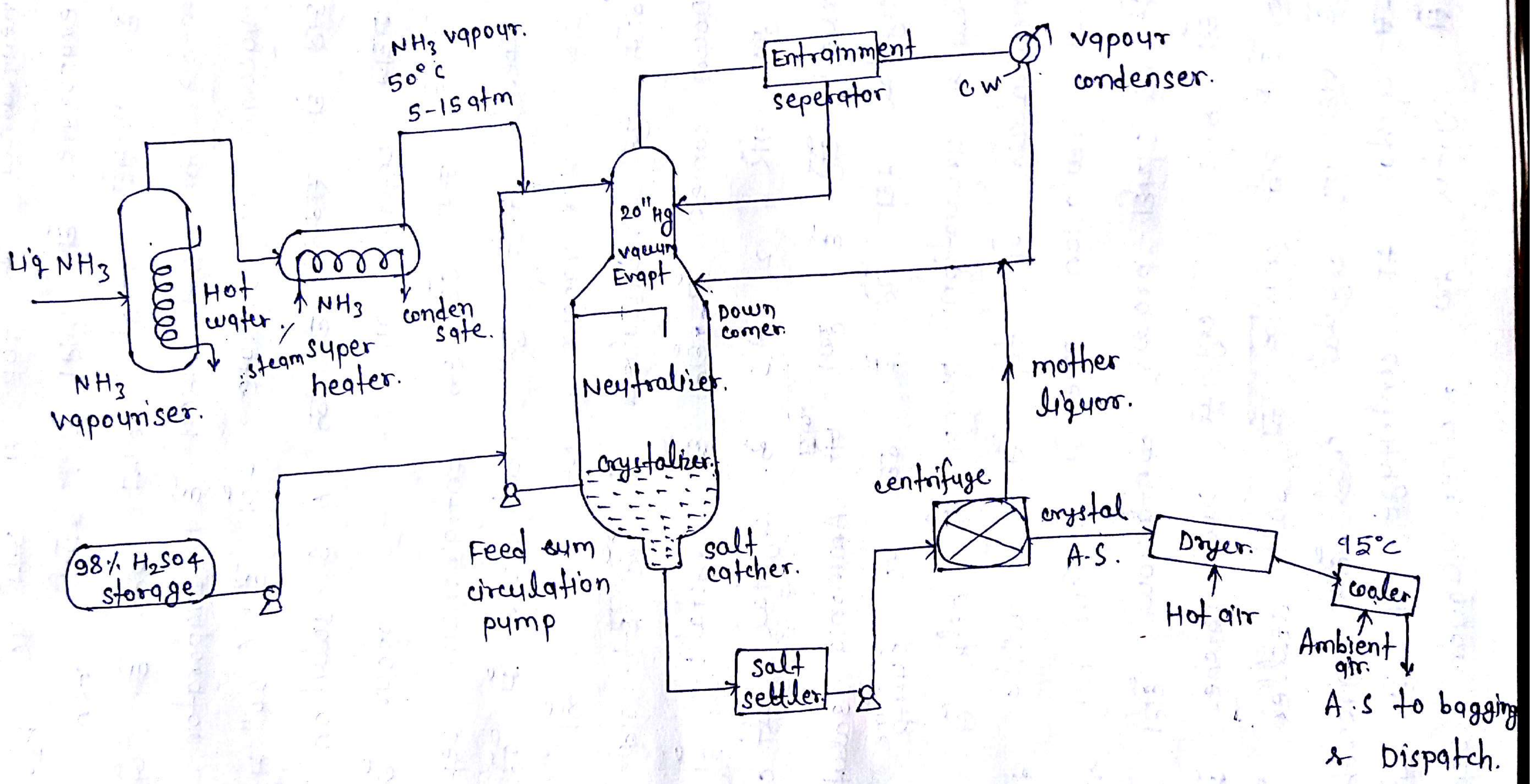
* Process description *

Liq NH_3 को NH_3 vapouriser मे ले जाकर vapour phase मे कर लेते है तथा NH_3 super heater मे ले जाकर temp 50°c तथा pressure 5-15 atm रखते है, जिससे NH_3 vapour मे convert हो जाता है। अब 98% H_2SO_4 & vapour NH_3 को feed cum circulation pump की pipe line मे देते है, तथा neutralizer मे भेजते है।

Neutralizer के three part होते है।

1 → Evapt., 2 → Down comer & 3 → crystallizer.

Scanned by CamScanner



[Flow sheet for mfg of Ammonium sulphate].

pipe line मे ही reaction start होती है तथा neutralizer के top मे जाने पर H_2O vapour evaporate हो जाता है, क्योंकि rxn exothermic है, जिससे heat उत्पन्न होती है, जो heating media का काम करती है। Evaporator part को vaccum पर operate करते है। (20" Hg.)
अब हो सकता है कि A.S solution तथा कुछ महीन crystal भी इस H_2O vapour के साथ जा रहे हो अतः इसे एक Entrainment seperator से seperate करके पुनः neutralizer मे देते है तथा शेष water vapour & NH_3 vapour को condense करके पुनः neutralizer मे देते है। अब A.S solution Down comer से होते हुए crystalizer मे आती है। तथा धीरे-2 A.S के crystal salt catcher मे collect होते है तथा जिस Ammonia solution मे crystal नहीं होते है वहां पर pipeline लगाकर feed & circulation pump की help से उसे पुनः neutralizer मे top से recirculate करते रहते है। तथा circulation pipe मे vapour NH_3 & 98% H_2SO_4 देते रहते है। यही process continuous होती रहती है तथा हमे A.S के crystal salt catcher मे प्राप्त होते रहते है। अब crystal को salt settler मे ले जाते है जहां पर crystal cool होकर growth करते है। इस crystal को centrifuge मे ले जाते है, जहां से crystal तथा mother liquor, seperate हो

Scanned by CamScanner

जाते है। Mother liquor को neutralizer मे दे देते है। अब crystal को Dryer मे ले जाकर hot air देकर dry करते है, जिससे moisture remove हो जाता है। अब इसे cool करके bagging करके dispatch कर देते है।

* Double decomposition process or merseberg process or Gypsum process of mfg *

* Raw material *

1→ Anhydrous NH_3

2→ CO_2

3→ Gypsum ← phosphoric acid plant / NPK plant.

4→ A very small amount of 98% H_2SO_4
- → For pollution control
- → Being economic.

* chemical reaction *

$$NH_3 + H_2O \longrightarrow NH_4OH \quad (EXO)$$

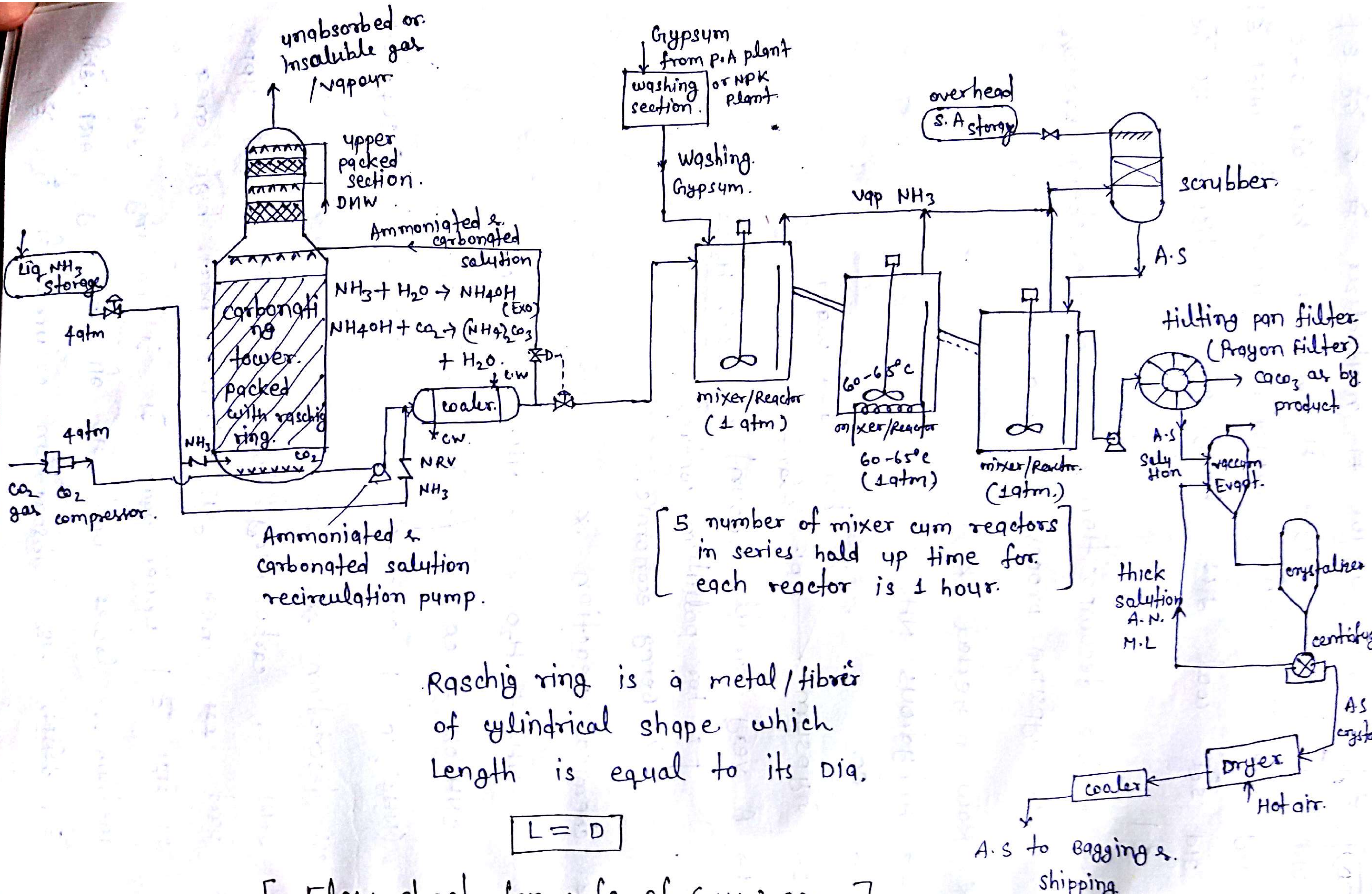
$$2NH_4OH + CO_2 \longrightarrow (NH_4)_2CO_3 + H_2O$$

$$(NH_4)_2CO_3 + CaSO_4 \cdot 2H_2O \longrightarrow CaCO_3 + (NH_4)_2SO_4 + 2H_2O$$

* Process description *

इसमे एक carbonating tower होता है, जिसका upper part कम area तथा lower part high area का होता है। upper part मे हो packing तथा medium & lower part मे भी packing भरी होती है, क्योंकि यह absorption column ही होता है।

Scanned by CamScanner



Raschig ring is a metal / fibre of cylindrical shape which Length is equal to its Dia.

L = D

[Flow sheet for mfg of $(NH_4)_2SO_4$]

इसमे Rasching ring भरी होती है, जो cylindrical shape की होती है, जिसकी L = D होती है। इसमे ऊपर से DMW देते है तथा नीचे से NH_3 non-return valve से देते है, जो NH4OH बनाता है तथा जो NH_3 absorb न हुई होगी, वह top से atm मे भागना चाहेगी। लेकिन हम उसे DMW से scrub करते रहते है, जिससे NH_3 नही भाग पाती है। तथा top से unabsorbed or insoluble gas / vapour atm मे चली जाती है। अब इस carbonating tower मे NH4OH बनती है। तथा इस tower मे CO_2 देते है, जिससे $(NH_4)_2CO_3$ बनती है। इस solution को cool करके carbonating tower मे recirculate करते रहते है तथा जब proper conc हो जाती है, तो इसे mixer/Reactor मे ले जाते है। ये mixer 5 होते है। तथा series मे लगे होते है। पहले mixer मे washed Gypsum देते है। सभी mixer मे Residence time 1 hour होता है। तथा अब यहा पर Ammonium sulphate बनने लगता है। दूसरे mixer मे temp 60 - 65°C रखते है, ताकि $CaCO_3$ filterable हो। ~~इन सभी mixer से~~ जो NH_3 absorb नही हुई होगी. (carbonating tower मे) वह mixer से vap NH_3 भाग रही होगी, उसे एक scrubber मे ले जाकर S.A से absorb करा लेते है। तथा A.S को final mixer मे दे देते है) final mixer से प्राप्त product को tilting pan filter मे ले जाकर $CaCO_3$ को seperate / filter कर लेते है

Scanned by CamScanner

तथा A·S solution को vaccum evapt मे ले जाकर conc कर लेते है। अब इसे crystalizer मे ले ~~जाकर~~ जाते है जहा पर A S के crystal बनते है। इसे centrifuge मे ले जाकर mother liquor अलग तथा crystal अलग कर लेते है। mother liq को evapt मे recycle कर देते है। A·S crystal को Dry & cool करके Bagging कर लेते है।

* Ammonium nitrate *

*** properties. ***

(i) ~~High~~ Malecular wt = 80

(ii) Highly ~~hygroscopic~~ saluble in H_2O. = 114 gm / 100 gm (at 20°c)
= 843 gm / 100 gm (at 100°c)

(vii) M·P = 170°c

(viii) B·P = Decomposes at higher 200°c

(iii) It contain 35% Nitrogen.

(iv) sp·gr = 1.66

(v) Bulk density = 998.7 kg/m³

(vi) 200 - 260°c (250°c) पर A·N को confined space मे रखने पर explosion होता है। अत: इसे बनाते समय सावधानी बरतनी चाहिए।

$$NH_4NO_3 \rightarrow N_2 + O_2 + 2H_2O$$

*** Raw material ***

1→ Liq NH_3 (Anhydrous NH_3)

2→ com HNO_3 (57 - 60%)

*** chemical reaction ***

$$NH_3 + HNO_3 \longrightarrow NH_4NO_3 \quad (EXO)$$

Scanned by CamScanner

* methode of mfg *

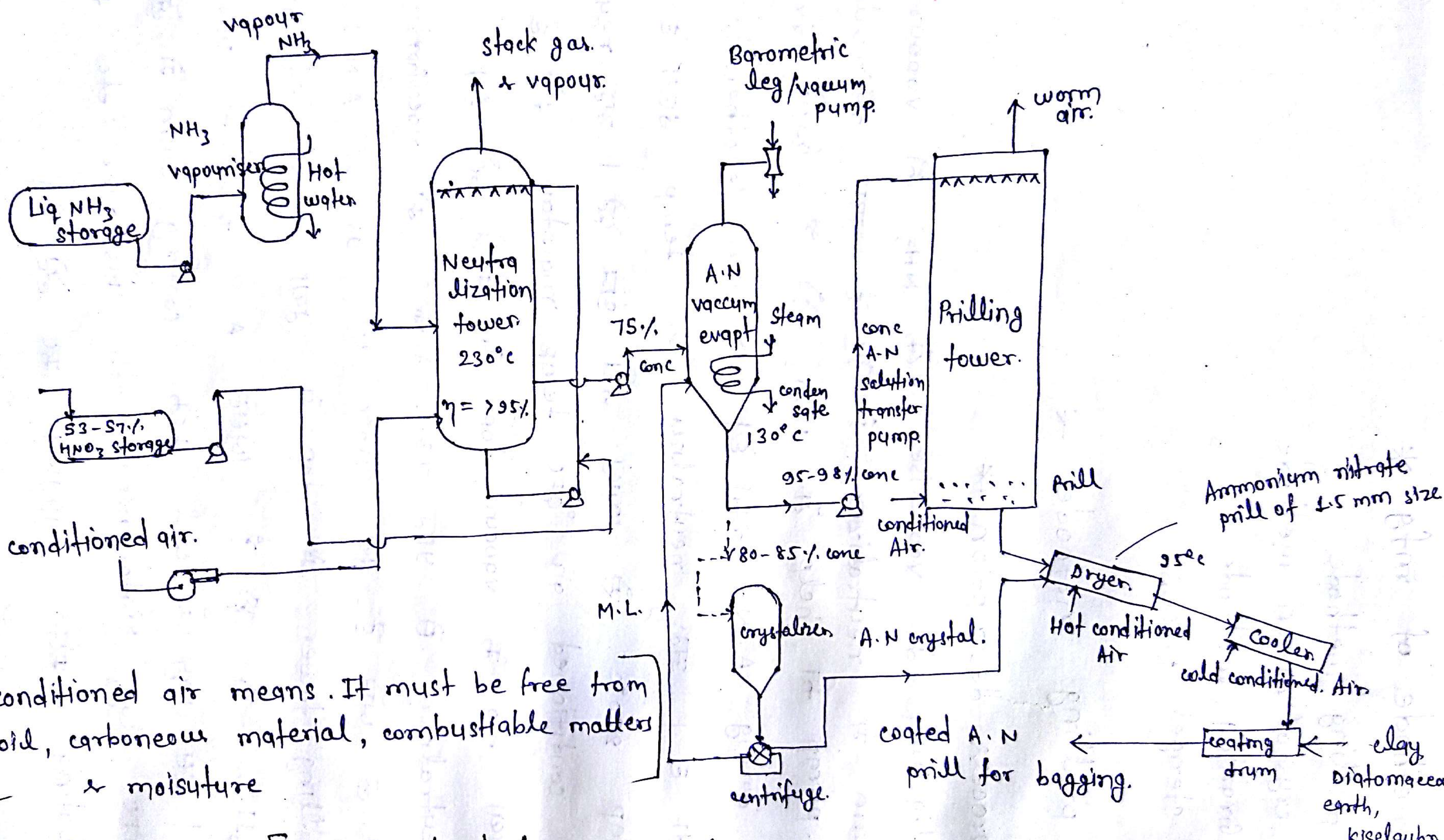
1→ prilling methode
2→ crystalization methode
3→ Graning methode
4→ stengel process.

* prilling methode *

* process description *

Liq NH_3 को vapourise करके NH_3 को vapour form मे neutralizer मे देते है तथा recirculation pump की help से HNO_3 देते है, जिससे rxn के during A.N. बनता है। यह rxn exothermic होती है। अतः neutralizer का temp बढता है। temp 230°c से ज्यादा नही होने देते। अतः neutralizer मे conditioned air देकर temp maintain करते है। तथा H_2O के vapour top से निकल जाते है। neutralizer से प्राप्त 75% A.N.S को vaccum evapt मे ले जाते है तथा 130°c पर 95-98% A.N.S को prilling tower मे top से तथा conditioned air को bottom से देते है, जिससे A.N के prill प्राप्त होते है। इसे Dry & cool करके coating drum मे ले जाकर clay, Diatomaceous earth, kiselguhr etc की coating करके bagging कर लेते है।

Scanned by CamScanner



[conditioned air means. It must be free from oil, carboneous material, combustable matters & moisuture]

[Flow sheet for mfg of NH_4NO_3, prilling & crystalization methode]

Scanned by CamScanner

* Stengel process *

Stengel process A.NH_4NO_3 बनाने का सबसे अच्छी process है। इस process मे NH_3 & HNO_3 का reaction vapour phase मे होता है।

इस process के निम्न advantage है।

1→ Residence time कम (Reator मे)
2→ Highly conc A.N solution (Reactor से find out)।
3→ No of equipment is low.
4→ production cost is low.
5→ mantinance cost is low.

* Raw material *

1→ Liq NH_3
2→ com HNO_3.

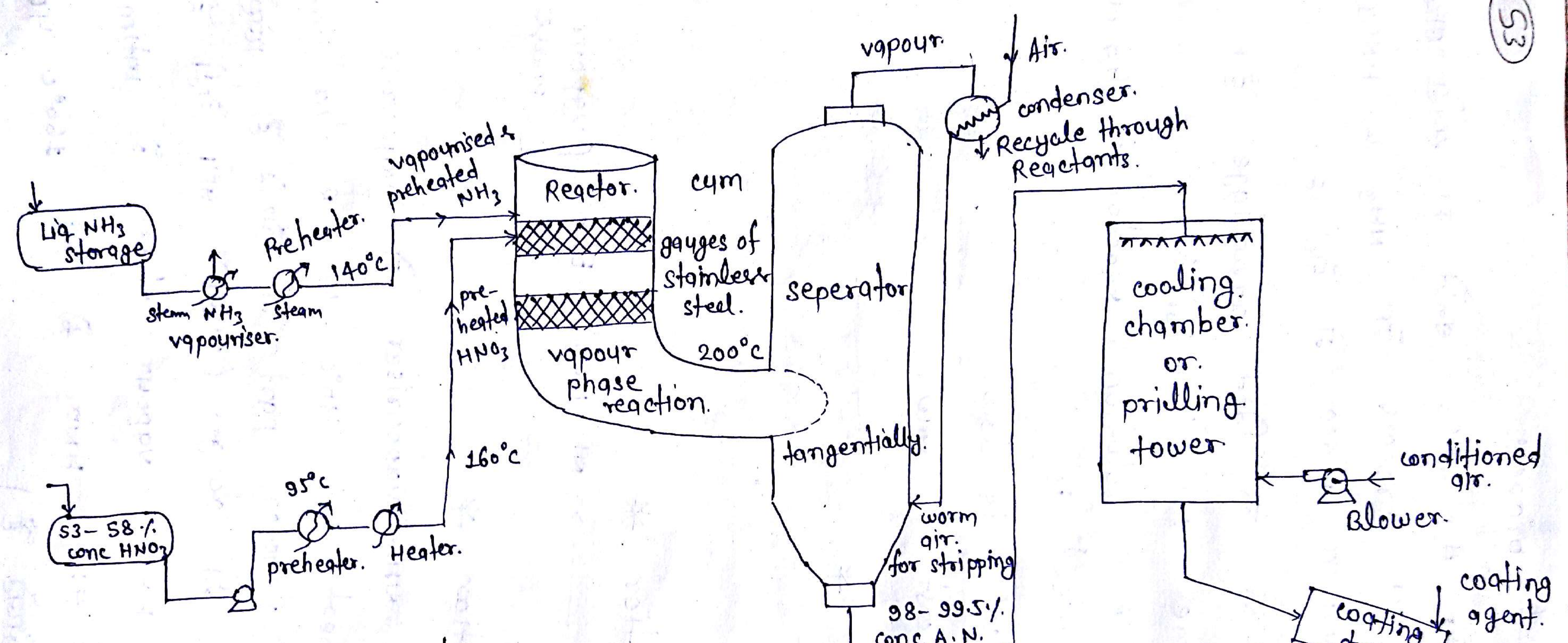
* chemical reaction *

$$NH_3 + HNO_3 \longrightarrow NH_4NO_3 \text{ (EXO) } \left[\text{vapour phase}\right]$$

* Process description *

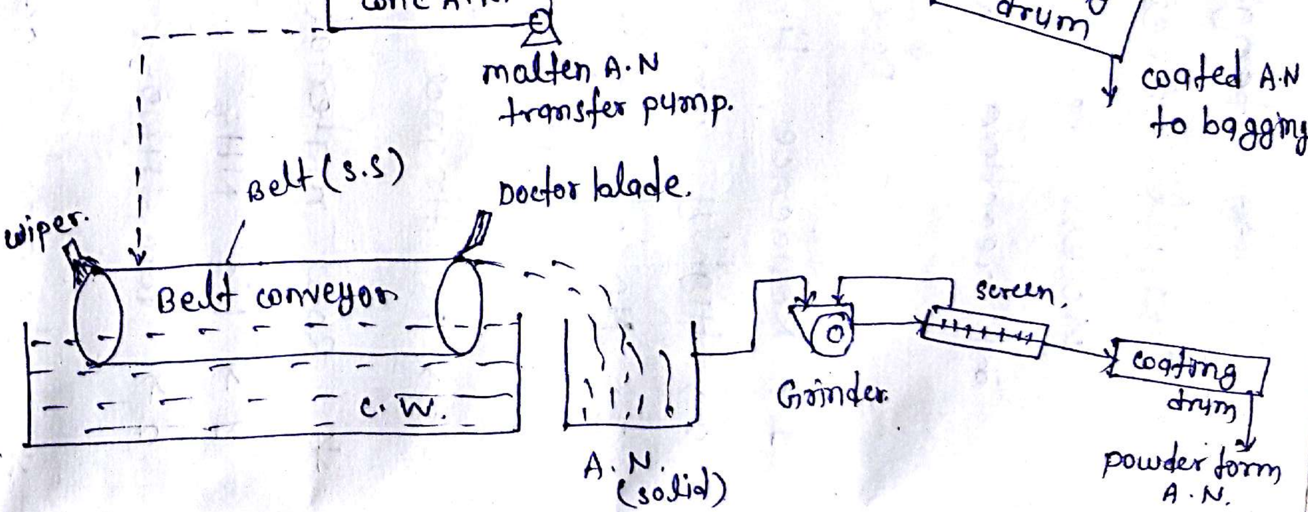
Liq NH_3 को NH_3 vapouriser मे vapourise करके तथा उसे पुनः heat करके 140°c पर Reactor cum seperator के Reactor part मे भेजते है। जिसमे stainless steel की gauges (जाली) भरी होती है। जिससे NH_3 & HNO_3 vapour phase मे intimate contact मे आ सके। HNO_3 को भी 160°c पर Reactor मे भेजते है।

Scanned by CamScanner



* vapour phase reaction *

$NH_3 + HNO_3 \longrightarrow NH_4NO_3$ (EXO)



Scanned by CamScanner

जिससे reaction के फलस्वरूप A·N solution बनता है तथा Heat निकलती है। अब इस solution को seperator part मे tangentially enter कराते है, जिससे यह solution centrifugal force के कारण A·N (High con 98-99.5%) solution नीचे से प्राप्त होता है तथा water vapour.., seperator मे दी गई air के साथ top से निकल जाते है। इस A.N. solution को prilling tower मे ले जाकर conditioned air देते है, जिससे A·N के prill प्राप्त होते है। इसे coating करके bagging कर लेते है।

* powder form *

seperator से प्राप्त A·N·S (98-99.5%) को Belt conveyor पर ले जाते है, जिसका नीचे का Belt cold water मे डुबा रहता है, जब molten A·N, Belt पर आती है, तो वह Hot होती है, जिससे वह Belt पर solidify हो जाती है, जिसे last end पर doctor blade से खुरचकर एक tank मे collect कर लेते है तथा Grind करके powder form मे convert करते है, फिर उसे screening करके desire size के particle को coating drum मे ले जाकर coating कर देते है। तथा A·N powder form मे Bagging कर लेते है।

Scanned by CamScanner

* Calcium ammonium nitrate *
(CAN), Nitralime, Nitrochalk.

Ammonium nitrate के explosive hazards को रोकने के लिए A.N मे कुछ innert material, $CaCO_3$ CaO (lime), Dolomite ($CaCO_3$, $MgCO_3$) मिलाया जाता है, जिससे इसका use safely किया जा सके, तो इस Fertilizer को हम CAN कहते है।

India मे produce होने वाली straight fertilizer (Nitrogen fertilizer) मे CAN भी शामिल है। इसमे nitrogen की मात्रा 25 – 28% के बीच varry करती है। तथा इसमे 75% A.N होता है।

* Raw material *

Anhydrous NH_3, com HNO_3, chalk, lime, dalomite

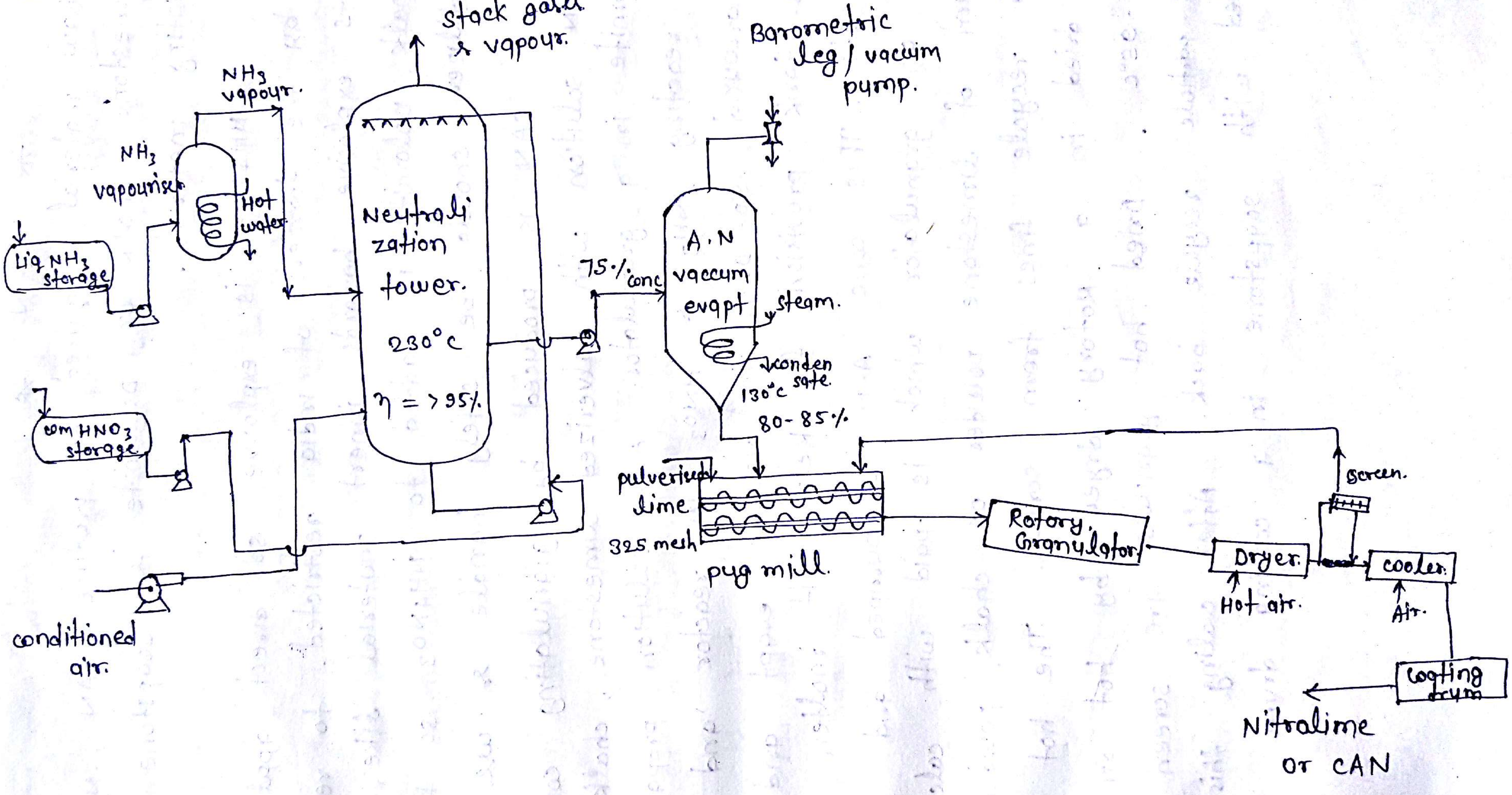
* Anticaking agent *

soap stone, ferric oxide, mica.

* Process description *

CAN बनाने के लिए stengel process को छोड़कर किसी भी process से बना लेते है। vaccum evapt से प्राप्त 80 - 85% A.N solution को ले जाकर pug mill मे innert like as. $CaCO_3$, pulverized lime, Dolomite mix कर देते है। उसके बाद उसे granulator मे ले जाकर granule बना लेते है। इसे Dry, screen & cool करके coating कर देते है तथा CAN को bagging कर लेते है।

Scanned by CamScanner



Scanned by CamScanner

* CAN *

Raw material required to produce CAN, NH_3, HNO_3 limestone, chalk or Dalomite & soapstone as coating meterial.

NH_4NO_3 is explosive so direct application by the formers of india restricted. to reduce its explosive hazards innert material like, lime chalk, Dalomite is added to NH_4NO_3 so that fertilizer should be safely handle & use

CAN is produced by granulating conc A.N solution with pulverized limestone, chalk or Dalomite in a granulator. A.N solution preparation by reacting NH_3 & HNO_3 in reactor and conc to arround 90 - 92 % in vaccum evapt and store in a tank provision for keeping it molten form. is made. This conc A.N is pumped and sprayd into an granulator which is paid with calculated amount of limestone powder or chalk powder. and recycle fines from screen. The hot granules are dried in a Rotory dryer by hot air at 95°c. Dried hot granules are screen and fines particle recycle back. After cooling this CAN is coated with soapstone in a coating drum.

* some modification of this process is also available*

95% conc A.N from the evapt close to a storage tank. from this tank. solution is send to a pug mill where pulverised lime or chalk 325 mesh size is mixed with it. then it is centri rotary granulator drum types granules. are dried, screen & desire size is coated in a coating drum with limestone dusts.

Granules of CAN are gray and light brown colour and for free flowing.

since the material is hygroscopic. It is stored in dehumidified silo. The temp of the silo is not allowed to rise above 30°c.

CAN is normally bag in polythene line bag tube bag.

* Urea (NH_2CONH_2) *

Urea is an organic compound which is also known as amide of carbonic acid. Its molecular formula is NH_2CONH_2. It is a synthetic product obtain from combination of NH_3 & CO_2 at elevated temp & pressure.

The percentage composition of the elements in Urea are.

Nitrogen = 46.65 %

Oxygen = 26.64 %

Carbon = 20.00 %

Hydrogen = 6.71

* properties *

1→ Melting point = 132.7°c

2→ Boiling point = Decomposes

3→ specific gravity $20°/4°c$ = 1.335

4→ very soluble in H_2O

solubility → 110 gm / 100 gm at 20°c

→ 135 gm / 100 gm at 100°c.

5→ Bulk density → 673 - 721 kg/m^3

6→ Angle of repose = 30°

* ~~uses~~

Scanned by CamScanner

* property of urea *

1→ Molecular wt = 60.05

2→ Melting point = 132.7°c

3→ sp gr at 20°/4°c = 1.335

4→ Heat of solution in water = 57.8 cals/gm

5→ Angle of repose = 30°

6→ Grade :-

fertilizer grade	technical grade
Nitrogen 46% (min)	Nitrogen 46% (min)
moisture contain 1% (max)	moisture contain 0.5% (max)
Biuret 1.5% (max)	Biuret 0.8% (max) preferably 0.6%

* uses *

1→ cattle feed.

2→ As thermosetting resin

3→ In medical field.

4→ In petroleum industry.

5→ As rain inducer.

Scanned by CamScanner

* Raw material *

1→ Anhydrous NH_3

2→ CO_2

* chemical reaction *

(i) $2NH_3 + CO_2 \underset{L.P.\ HT.}{\overset{HP,\ LT}{\rightleftharpoons}} NH_4COONH_2$, $-\Delta H = 38 \frac{Kcal}{Kmol}$

(100%) (Ammonium carbamate) (Exo).

(ii) $NH_4COONH_2 \underset{HP.\ LT}{\overset{L.P.\ HT}{\rightleftharpoons}} NH_2CONH_2 + H_2O$, $+\Delta H = 7.4 \frac{Kcal}{Kmol}$

upto. 60% (urea) (Endo)

overall reaction is exothermic.

* side reaction *

$NH_2CONH_2 + NH_2CONH_2 \xrightarrow{HT} NH_2CONHCONH_2 + NH_3$

(Biuret)

* some imp notes *

1→ urea कभी भी gaseous phase मे नही बनती है। solid phase मे बहुत less amount मे बनती है। अत: यह commercial production नही होती। But urea का formation liquid phase मे mostly होता है। अत: commercial production, urea का Liquid phase मे होता है।

* Ammonium carbamate highly corrosive होती है। यह HNO_3, Hcl, H_2SO_4 से भी ज्यादा corrosive होती है। इसकी melting point 145 - 153°c तक होती है।

Scanned by CamScanner

* Factors influencing the formation of urea *

urea formation को influence करने वाले निम्न factor है।

1→ Temp → हम जानते है कि A.C का बनना तथा A.C से urea के formation दोनो rxn एक ही Reactor मे होती है। जो निम्न है।

(i) $2NH_3 + CO_2 \underset{LP,\ HT}{\overset{HP,\ LT}{\rightleftharpoons}} NH_4COONH_2$ $(-\Delta H)$

(ii) $NH_4COONH_2 \overset{LP \cdot HT}{\rightleftharpoons} NH_2CONH_2 + H_2O$. $(+\Delta H)$

हम देखते है कि दोनो reaction का fabourable condt एक दूसरे के विपरीत है। अगर हम HT ले, तो (ii) rxn से urea का formation ज्यादा होगा। लेकिन (i) rxn HT के लिए fabourable नही है। अत: कितना temp, हम reactor का रखे यह एक समस्या उत्पन्न करती है।
we know that urea, liquid phase मे बनती है, अत: urea के साथ A.C & Biuret भी बनेंगे; तो सब liquid phase मे बनेंगे।

M.P of urea = 132.7°C

M.P of A.C = 145 - 153°C

M.P of Biuret = 157°C

अत: उपरोक्त melting point के आधार पर कह सकते है कि इन सबको liquid phase मे लाना है, तो, temp 157°C से ज्यादा तो रखना ही होगा।

Scanned by CamScanner

अत: world के सभी urea reactor 160°c से कम के बनाये ही नही जाते।

we know that A.C highly corrosive है। तथा temp बढने पर A.C की corrosive nature भी बढती जाती है। 198°c पर यह Reactor को destroy कर देती है।

* world मे सभी plant 180 - 200°c (fabour temp) पर urea का production कर रहे है।

* अगर temp 160°c से कम रखे तो A.C की जगह Ammonium carbonet बन जायेगी।

* Reactor को corrosion से बचाने के लिए इसके अन्दर titanium, zerconium की layer/lining लगा देते है, जिससे corrosion नही हो पाता है।

(i) जब temp 180 - 200°c हो, तो titanium की layer लगाते है।

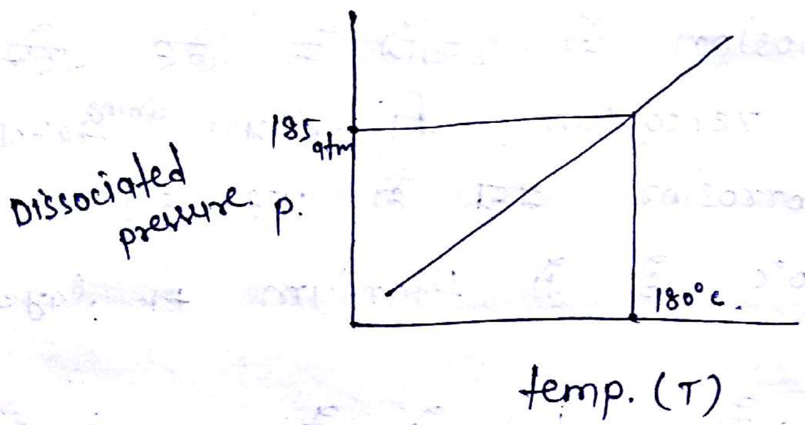
(ii) जब temp 200°c से above हो, तो zerconium की layer लगाते है।

2 → Dissociation pressure *

rxn (i) & (ii) से हम देखते हैं कि जो fabourable condt A.C से urea formation की है, वही condt A.C के decompose / Dissociate होकर NH_3 & CO_2 बनाने की है। अत: हम कितना pressure ले कि A.C से urea का formation हो, तथा उस pressure पर A.C decompose न हो। इसके लिए हम urea reactor मे जो temp

Scanned by CamScanner

लिए है, उसके corresponding जो Dissociated pressure है उतना pressure हम दे दे, तो A.C decompose होकर NH_3 & CO_2 बना लेगी। But urea reactor मे जो temp रखे है उसके corresponding जो A.C का dissociated pressure है। उस pressure से ज्यादा pressure रखे, तो A.C decompose नही होगा और केवल urea का ही formation होगा। इसके लिए temp & Dissociated pressure मे निम्न graph है।



अगर हम reactor का temp graph के अनुसार 180°c रखें, तो उसके corresponding pressure (Dissociated) 185 atm है अतः Reactor का pressure ~~180~~ 185 atm से ऊपर रखेंगे ताकि A.c decompose न हो तथा urea का formation हो सके।

* Fabourable pressure of urea Reactor.

= 140 atm - 400 atm

normally 200 - 220 atm वाले Reactor ज्यादा use होते है। सभी plant 200 - 220 atm Reactor का use कर रहे है।

Scanned by CamScanner

3 → corrosion *

A.C highly corrosive है, जो corrosion के लिए जिम्मेदार है। temp बढ़ने पर इसकी corrosive nature बढ़ती जाती है।

4 → NH_3 : CO_2 (ratio). *

अगर हम (i) rxn मे Reactant की मात्रा बढा दे, तो Law of mass action के कारण Rate of reaction बढ जाता है। अतः जितना अधिक A.C होगा, उतनी ही अधिक urea बनेगी। इस rxn मे दो Reactant NH_3 & CO_2 है। अतः किसे बढाये तथा किसे नही।

(a) CO_2 → rxn के हिसाब से 2 mol NH_3 के साथ 1 mol CO_2 चाहिए। अगर हम CO_2 को 1 mol के जगह 1.5 mol (excess) मे दे, दे, तो NH_3 पूरी react होकर 1 mol A.C बनायेगी, लेकिन 0.5 mol CO_2 unreact रहेगा तथा जब A.C से urea का formation होगा तो इस rxn के through water भी बनेगा। इसी Reactor मे CO_2 तथा H_2O मिलकर carbonic acid बनाते है।

जो corrosion के लिए भी जिम्मेदार है। अतः अब A.C के साथ H_2CO_3 भी corrosion करेगी।

अतः हम CO_2 को excess मे नही देते है।

Scanned by CamScanner

(b) NH_3 → अगर हम (i) rxn मे NH_3 excess मे है, तो यह H_2O से reaction करके NH_4OH बनायेगी, जो basic nature की होगी अतः यह A.C को nutralize करेगी अर्थात् corrosion कम करेगी।
NH_3 को excess मे देने से Biuret का formation भी ~~कम~~ होता है।
अतः NH_3 को हम urea reactor मे excess मे देते है।

* generally. NH_3 : CO_2
3.5 : 1
3.7 : 1
4.0 : 1 रखी जाती है।

5→ CO_2 : H_2O (Ratio). *
अगर reactor मे H_2O की मात्रा बढ़ती है, तो urea की % conversion कम होती है।

* CO_2 : H_2O
1 : 0.6
1 : 0.57

6→ Residense time *
अगर Reactant को ज्यादा समय तक reactor मे रखेंगे तो Rate of feeding कम होगी, जिससे production rate कम होगी।
अतः maximum residense time 21-30 minute रखते है।
Reactor मे A.C भी होती है। ज्यादा Residense time होने पर यह corrosion करेगी।

Scanned by CamScanner

7→ Biuret → यह urea के conc होने पर बनता है, जो side reaction होने से formed होता है। यह एक co- product होता है, क्योंकि यह urea मे impurity के रूप मे होता है। यह toxic होता है। अतः urea मे Biuret की मात्रा बहुत less करते है। यह harmful होता है।

Biuret का formation होने के निम्न factor है।

(i) → conc of urea.

(ii) → High temp.

(iii) → difficiency of NH_3

(iv) → High residense time.

* technology of mfg of urea *

There are two types of mfg of urea.

1→ conventional process.

2→ stripping process.

* conventional process *

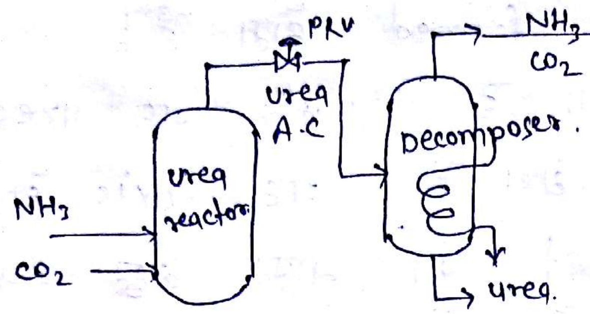
There are three types of conventional process.

1→ once through process.

2→ partial recycle process.

3→ Total recycle process

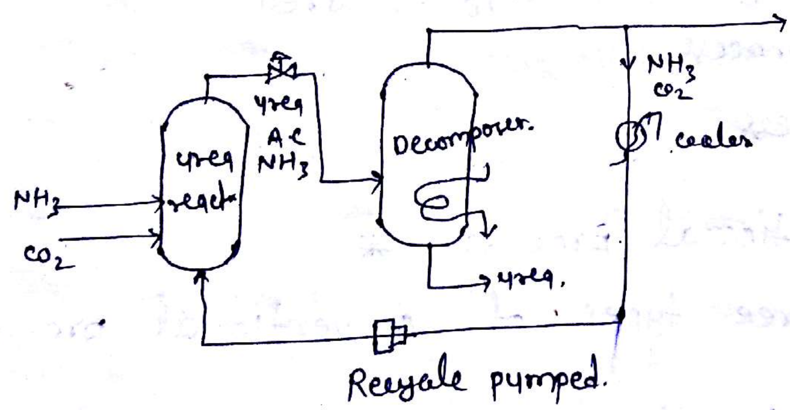
* once through process *



इस process मे जो urea reactor से प्राप्त A.C जो unconverted है, उसे pressure कम करके Decomposer मे ले जाते है तथा प्राप्त Decompose element NH_3 & CO_2 को completely other plant को दे देते है, तो यह process. once through process कहलाता है।

इस process के लिए हमे other plant पर depend रहना पड़ता है।

* partial recycle process *

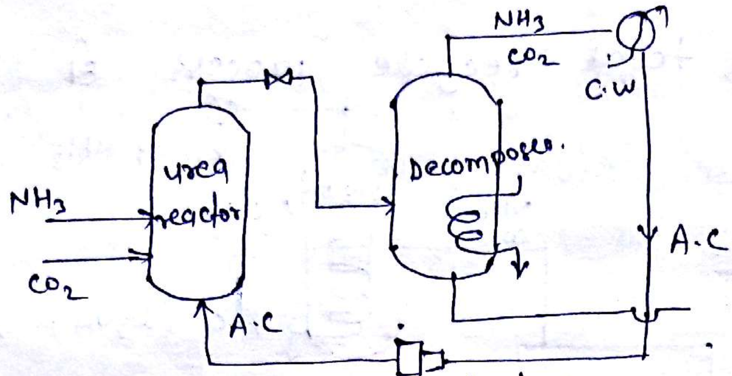


इस process मे Decomposer से प्राप्त NH_3, CO_2 का कुछ part other plant को दे देते है तथा शेष part को cool करके Recycle pump की help से recycle कर देते है,

अतः इस process को partial recycle process कहते है।

Scanned by CamScanner

* Total recycle process *



इस process मे Decomposer से प्राप्त NH_3 & CO_2 को cool करते है, जिससे ये पुनः A.C बनाते है। इस A.C को Recycled A.C pump की help से urea reactor मे totaly recycle कर देते है।

अतः इस process को Total recycle process कहते है।

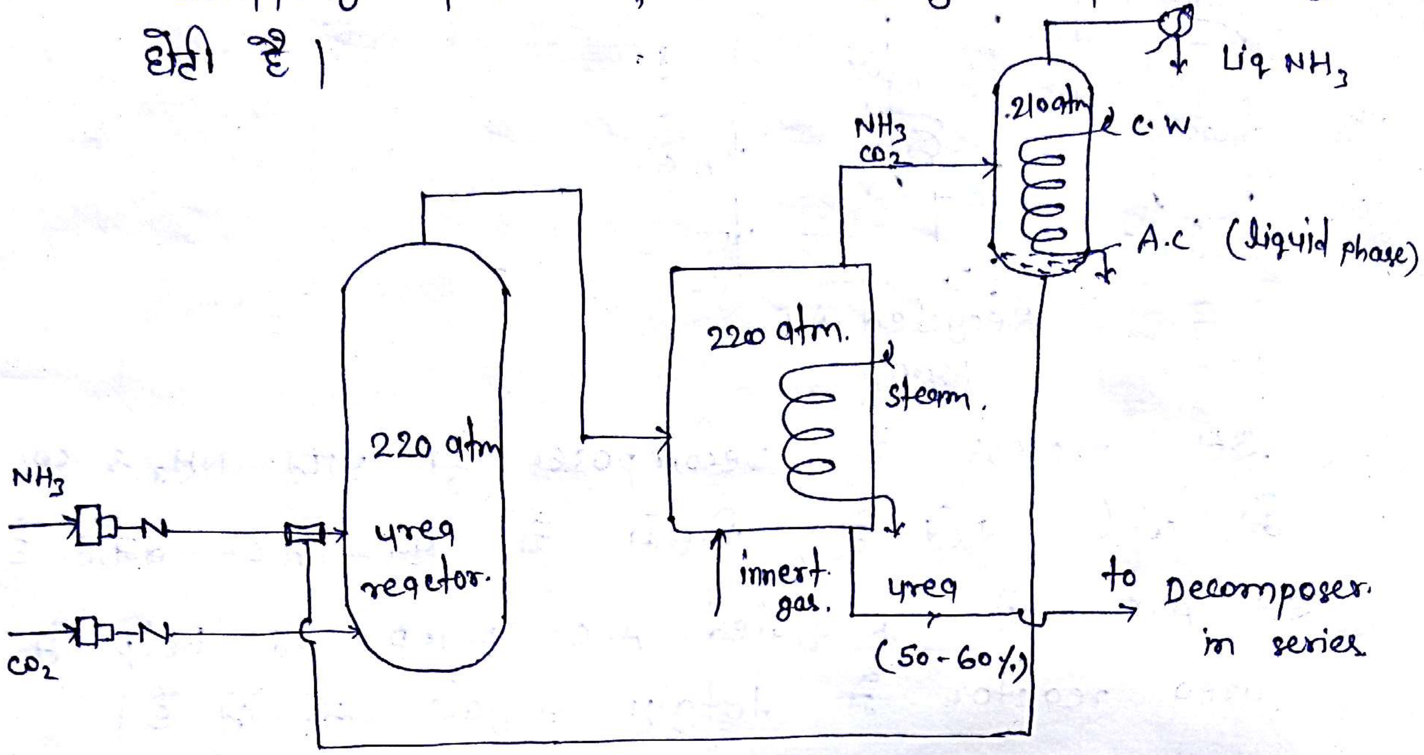
इस process मे NH_3 & CO_2 को किसी plant को नही देते है। complete NH_3 & CO_2 को recycle कर देते है।

इस process की सबसे बडी disadvantage यह है कि A.C को recycle करते समय, A.C, Recycle pump को कुछ ही घंटो मे corrosion के द्वारा damage कर देती है। अतः A.C recycle pump 3-4 series मे रखे होते है कि एक जैसे ही damage हो, दूसरा तुरन्त काम करने लगता है।

Scanned by CamScanner

* stripping process *

stripping process , total recycle process भी होती है।



इस process मे urea reactor से प्राप्त product को उसी pressure पर एक stripper / Decomposer मे ले जाकर heat करते है तथा उसी pressure पर innert gas देते है, चूंकि system का total pressure constant है अतः innert gas के Decomposer मे जाने से NH_3 or CO_2 or Both का partial pressure कम हो जाता है, जिससे उसकी boiling point low हो जाती है। अब NH_3 & CO_2 को cool कर लेते है, जिससे यह पुनः A.C मे convert हो जाता है। इस A.C को ejector के help से urea reactor मे feed कर देते है।

NOTE – इस process से हम A.C Recycle pump से छुटकारा पा जाते है।

Scanned by CamScanner

* Technology of ur. mfg of urea *

1→ Japanese technology *.

(i) Mitsui toatsu total recycle process (conventional)

(a) ~~pro A~~ process. A

(b) process B

(c) process C

(d) improved process C

(e) process D

{ equipment designed by. Toyo engineering corporation (TEC) }

(f) TEC - ACES (Advance cost & energy saving) (stripping)

(g) TEC - ACES - 21 (stripping)

2→ Itally. technology *

(i) Montedison /montecatini process. T.R.P (conventional)

(ii) Montedison Letest process (TRP) (conventional)

(iii) snam progetti T.R stripping process. (S.A → NH_3)

(iv) Isobaric Double recycle (IDR) stripping process. (S.A → NH_3 & CO_2)

3→ purtugal (Dutch) technology *

(i) stamicarbon T. R P (conventional)

(ii) stamicarbon T. R stripping process (S. A → CO_2)

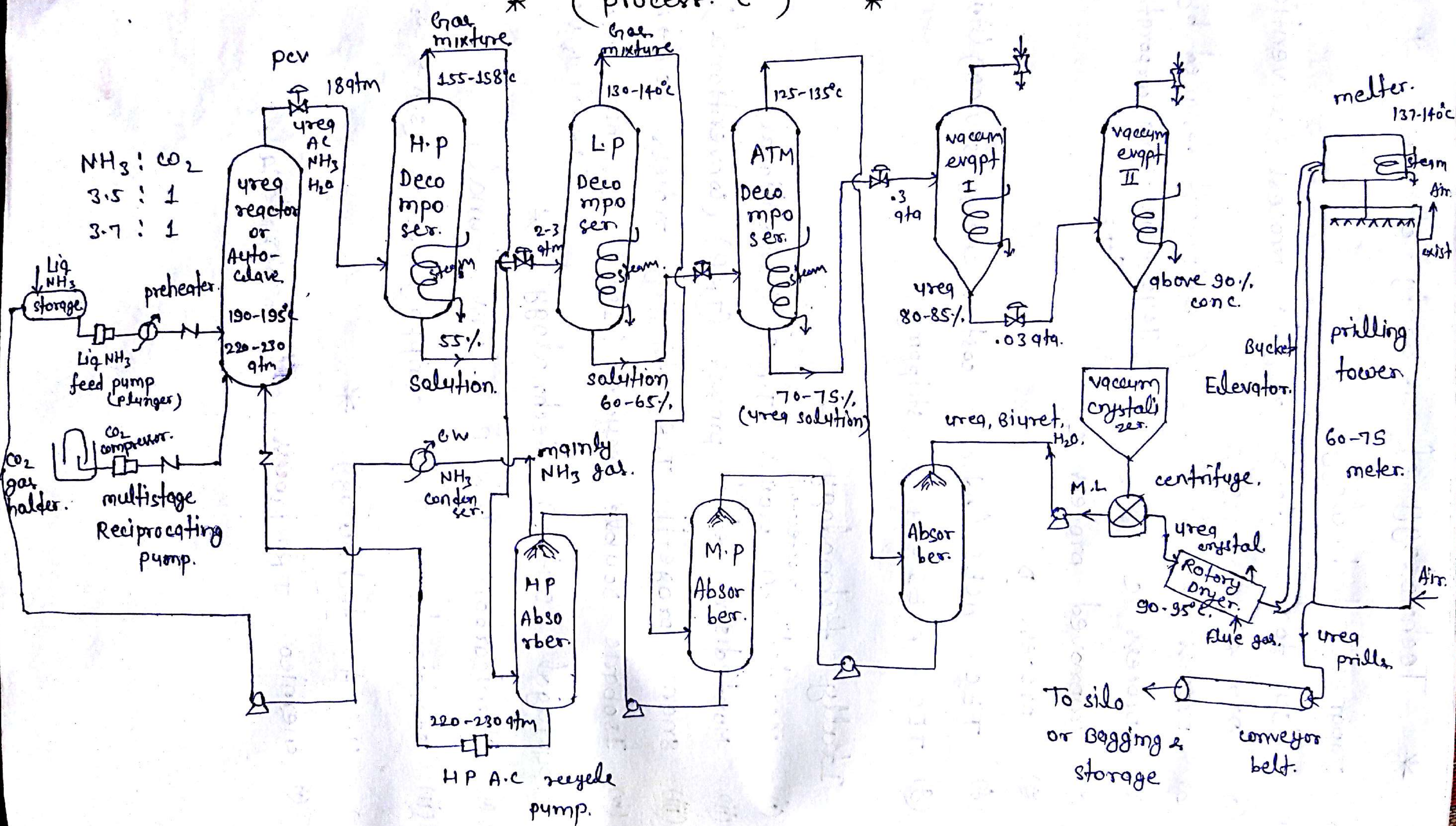
4→ U.S. A. technology. *

(i) chemico TR. process. (conventional)

Scanned by CamScanner

[Japanese technology] [Mitsui toatsu T.R. conventional process]

* (process. C) *



* process description *

Liq (Excess) NH_3 को feed pump की help से 220 - 230 atm pressure पर urea Autoclave मे भेज देते है तथा CO_2 को भी 220 - 230 atm पर urea reactor मे भेज देते है। Reactor का temp 190 - 195°c रखते है। Reaction के फलस्वरूप A.C बनता है, तथा जैसे ही A.C बनता है, दूसरी rxn start हो जाती है तथा urea बनती है। यहा पर urea की conc 30% होती है। प्राप्त product urea, AC, NH_3 (excess), H_2O का pressure 18 atm करके H.P Decomposer मे ले जाते है तथा temp 155 - 158°c रखते है। जैसे - ही, L.P तथा HT होता है। AC, NH_3 & CO_2 मे Decompose हो जाता है तथा excess NH_3 भी

Decompose NH_3 के साथ चला जाता है। AC का अधिकांश भाग यही Decompose हो जाता है तथा अब प्राप्त product को ~~LP~~ pressure कम करके L.P Decomposer मे ले जाते है जहा पर शेष A.C भी NH_3 & CO_2 मे Decompose हो जाते है तथा पुनः pressure कम करके इस product को atm Decomposer मे ले जाकर heat करते है तथा यहा तक complete A.C भी NH_3 & CO_2 मे Decompose हो जाता है। यहा से प्राप्त product मे urea 70 - 75% conc होती है। इसे pressure कम करके क्रमशः दो vac evapt मे ले जाकर solution को conc करते है। यहा से लगभग 90% से ऊपर urea की conc होती है। इसे vacuum crystalizer

Scanned by CamScanner

मे ले जाकर cool करते है, तथा centrifuge मे देते है तथा urea crystal को Dry करके Bucket eelevator की help से melter मे भेज देते है melter का temp 137-140°c तक रखते है ताकि urea melt होकर liq form मे हो जाय। अब liq urea को prilling tower के top से spray करते है तथा नीचे से air देते है, जिससे urea prill के रूप मे प्राप्त होता है। इसे conveyor belt की help से silo मे store कर लेते है।

Atm Decomposer से प्राप्त Gas mixture (जिसमे बहुत less NH_3 & CO_2 होती है). को absorber मे ले जाकर M.L (urea, Biuret, H_2O,) को top से absorbent के रूप मे देते है, जिससे NH_3 & CO_2 मिलकर dil A.C बनाते है।

ठीक इसी प्रकार L.P Decomposer से प्राप्त Gas mixture को M.P absorber मे देते है तथा ~~dil~~ Absorber से प्राप्त dilute A C से absorb कराते है, जिससे पुनः A.C बनता है तथा A.C conc होती है। पुनः H.P Decomposer से प्राप्त rich NH_3 & CO_2 को H P absorber मे देते है तथा M.P absorber से प्राप्त conc A C solution को spray करते है, जिससे A C और conc होती है तथा excess NH_3 top से निकल जाती है। इस excess NH_3 को condense करके liq NH_3 storage मे send कर देते है। तथा H P absorber से प्राप्त product मे conc A.C, urea, Biuret,

& H_2O आती है। इसमे mostly A.C ही होती है,
इस product को H.P A.C recycle pump से pressure 220 - 230 atm करके पुनः urea Autoclave मे दे देते है।

reactor मे excess NH_3 देते है, जिससे इस product मे present biuret, urea मे convert हो जाता है।

अतः इस प्रकार हम Reactant की recovery कर लेते है।

इस process मे सबसे अधिक खराब होने वाला equipment H.P A.C recycle pump होती है।

* main point of process description *

1→ Reactor pressure = 220 - 230 atm
2→ temp = 190 - 195°c
3→ titanium lining or S.S 316L
4→ η = 60%
5→ pressure drop Ist cycle (17-18 atm)
6→ " " IInd " (2 - 3 atm)
7→ " " IIIrd " (less than atm)
8→ urea conc
 (i) Reactor = 30%
 (ii) Ist cycle = 55%
 (iii) IInd cycle = 60-65%
 (iv) IIIrd cycle = 70-75% (≈78%)
9→ vaccum evapts
10→ crystalizer.
11→ centrifuge
12→ Dryer
13→ Melter. & 14→ prilling tower

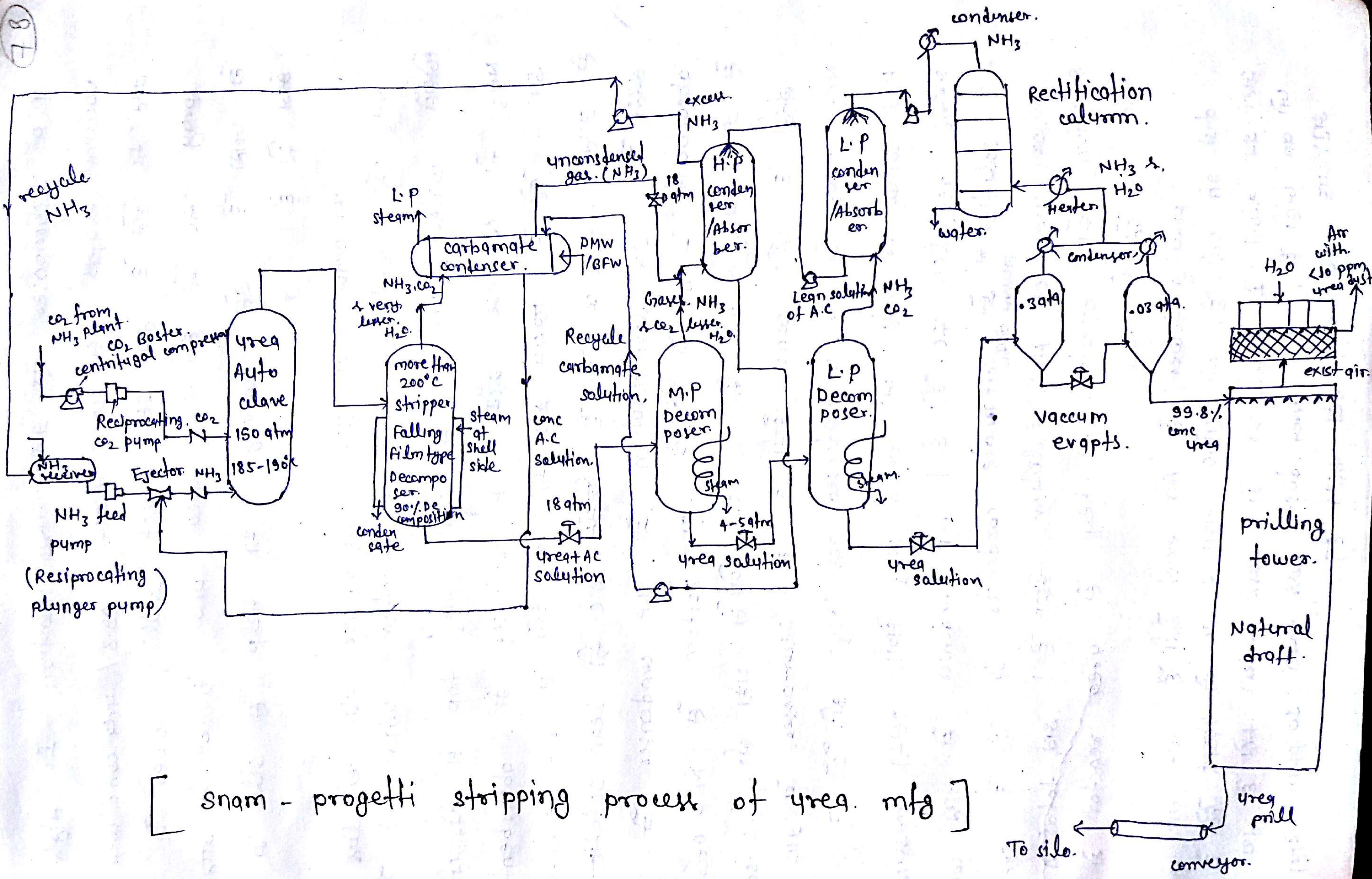
Scanned by CamScanner

pro

* process description *

Liq NH_3 को feed pump की help से 150 atm pressure पर urea reactor मे देते है तथा CO_2 को पहले centrifugal compressor तथा पुन: reciprocating pump की help से इसका भी pressure 150 atm करके Autoclave मे देते है। Reactor मे rxn के फलस्वरूप urea, A.C, NH_3 (excess) & H_2O प्राप्त होती है। इसे 150 atm pressure पर ही stripper मे ले जाते है तथा temp 200°c से high रखते है। NH_3 को reactant के रूप मे excess से भी ज्यादा देते है ताकि यह stripper मे stripping agent के रूप मे कार्य करे। stripper मे NH_3, A.C के partial pressure को घटा देती है, जिससे A.C का लगभग 90% part NH_3 & CO_2 मे Dompose हो जाता है। इस NH_3 & CO_2 को carbomate condenser मे ले जाते है, जहा पर cool होने पर पुन: NH_3 & CO_2 मिलकर A.C बना लेते है तथा excess NH_3 uncondensed gas के रूप मे top से निकल जाती है। stripper से प्राप्त product का pressure कम करके M.P Decomposer तथा पुन: pressure कम करके L.P Decomposer मे ले जाते है, जहा पर A.C NH_3 & CO_2 मे Decompose हो जाती है।

Scanned by CamScanner



[snam - progetti stripping process of urea mfg]

Scanned by CamScanner

L.P Decomposer से प्राप्त urea solution को High vacuum evapts से conc करके 99.8 % urea ~~conc~~ urea प्राप्त कर लेते है तथा इसे Direct prilling tower मे spray कर देते है तथा urea prill के रूप मे प्राप्त हो जाती है। इसे conveyor की help से silo मे भेज देते है।

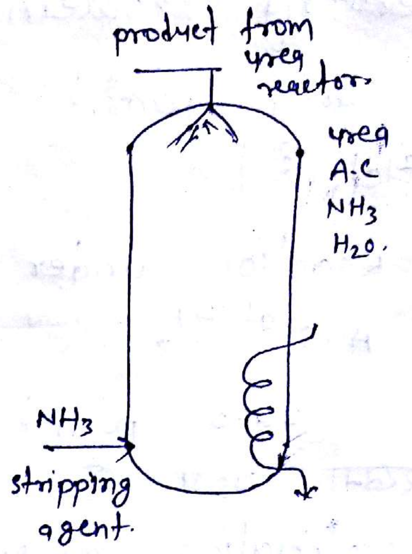
va evapts से प्राप्त water vapour तथा very less NH_3 को condense करके Rectification column मे देते है, जिससे water bottom से तथा NH_3 top से निकलती है। NH_3 को condense करके L.P condenser मे absorbent के रूप मे देते है, ~~जिससे A.C की~~ तथा नीचे से L.P Decomposer से प्राप्त NH_3 & CO_2 देते है, जिससे A.C की lean solution बनती है। इस lean solution को H.P condenser मे absorbent के रूप मे देते है तथा bottom से M.P Decomposer से प्राप्त NH_3 & CO_2 को देते है। जिससे यहा भी A.C solution बनती है और conc होती है। M.P Decomposer से प्राप्त NH_3 & CO_2 मे ही uncondensed gas (NH_3) भी देते है। H.P condenser से जो excess NH_3 होती, उसका pressure बढाकर recycle कर देते है। H.P condenser से प्राप्त conc A.C solution का pressure बढाकर ~~को~~ corbamate condenser मे देते है, यहा major part of A.C solution होता है। अब total A.C solution को ejector की help से urea reactor मे feed कर देते है।

prilling tower से Air exist होती है, उसके साथ urea dust भी जाते है, जो सफेद धुआ के रूप मे दिखाई देते है। अतः इस dust को Hydralizer मे wash (water) करते है तथा अब जो air जाती है, उसमे urea dust less than 10 ppm होती है। अतः यह pollution नही करती है।

Scanned by CamScanner

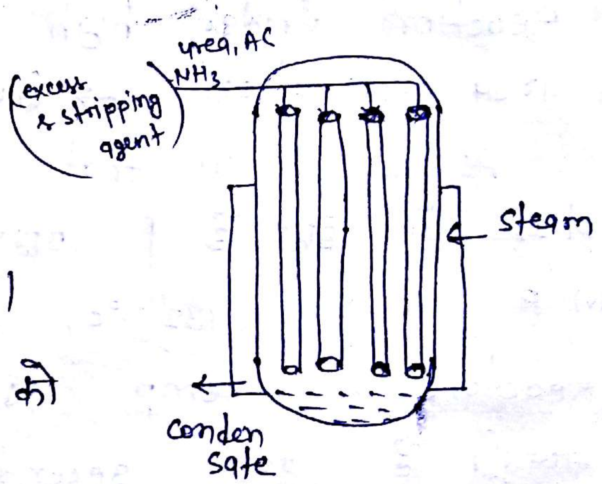
* some imp note *

पहले हम stripper मे stripping agent के रूप मे NH_3 का use करते थे लेकिन stripper मे NH_3 bottom से तथा A.C top से आती है, तो A.C के साथ urea भी होती है। ∵ urea, मे NH_3 high saluble होती है। अतः NH_3 urea मे saluble होकर आगे जायेगी, जिसकी हमे पुनः Recovery करनी पड़ेगी। यह हमारी सबसे बड़ी problem है।



अतः अब हम निम्न type का stripper use करते है।

इसे falling film type का Decomposer कहते है।



इसमे excess NH_3 के साथ ही stripping agent के लिए भी NH_3, Reactant मे देते है। तथा Reactor से प्राप्त product को tube के through देते है। stripping agent NH_3, A.C को Decompose करेगी तथा जैसे ही tube से बाहर आयेगी top से NH_3 (excess & stripping agent) & CO_2 निकल जायेगी, तथा bottom मे urea & H_2O प्राप्त होती है। इसे steam से heat करते है ताकि urea मे कुछ soluble NH_3 भी vapour मे convert होकर top से निकल जाय।

Scanned by CamScanner

Imp
* operating problems in urea plants *

urea plant मे निम्न operating problems होती है।

1→ Reaction under H.P to avoid dissociation of A.C at H.T →

urea plant मे Reactor का pressure high रखना पड़ता है, अगर temp के corresponding Dissociation pressure से ऊपर का pressure न रखे, तो Reactor मे बनी A.C पुनः dissociate होकर NH_3 & CO_2 बनायेगी। अतः A.C के dissociation को avoid करने के लिए Reactor का pressure high रखना पड़ता है।

2→ Reaction under high temp so as to get maximum urea formation → (but corrosion nature is very high at H.T)

As we know that urea का formation liq. phase मे होता है। अतः urea, A.C & Biuret की M.P, क्रमशः 132.7°c, 145–153°c, & 157°c है। अतः Reactor का temp 160°c से ऊपर रखना हमारी मजबूरी है तथा second rxn से H.T रखने पर urea का formation भी ज्यादा होगा। अतः Reactor का temp high रखते है।

But, we know that A.C is a corrosive fluids. so it have corrosive nature. & its corrosive nature increases with H.T.

अतः H.T पर A.C बहुत corrosion करती है।

Scanned by CamScanner

3 → Highly corrosive A.C & so to minimise or recover without using pump. →

urea reactor से A.C प्राप्त होती है, जो बहुत corrosive होती है। तथा इसे urea से seperate करके पुनः A.C को बिना pump के Reactor मे देना। बहुत बड़ी problem है।

4 → Eliminating water recycle →

जैसे-2 urea reactor मे water बढ़ती है। urea की formation कम होती है। अतः हम Reactor मे water को कम से कम रखते है, तथा जो product पुनः Reactor मे recycle करते है। उसमे से water eliminate कर लेते है।

5 → Severe and frequent breakdown of A C recycle pump →

हम जानते है कि A.C बहुत corrosive होती है अतः जिस pump से A.C को reactor मे recycle करते है, उसे A.C recycle pump कहते है। A.C अपने corrosive nature के कारण इसे pump को बार-2 damage कर देती है।

अतः यह pump urea plant का सबसे जल्दी-2 खराब होने वाला equipment है।

6 → Heat recovery →

urea ~~temp~~ Reactor का temp लगभग 180-190°c होता है तथा इसकी Heat को recover करने के लिए cooling water का load बढ़ जाता है। अतः यह भी urea plant की एक problem है।

Scanned by CamScanner

7→ NH_3 recovery & urea dust elimination for pallution control. →

जब A.C को decompose करते है, तो NH_3 & CO_2 प्राप्त होती है। यह बहुत costly Reactant होती है। अत: इनकी recovery करनी पड़ती है।

P.T से air के साथ कुछ urea dust भी जाते है। इसे water से wash कराकर तब air को atm मे भेजते है तथा pallution control कर लेते है।

8→ special materials of construction →

urea Reactor का pressure & temp high होता है। अत: Reactor special matterial की बनाते है, जो इस pressure & temp को सहन कर सके।

9→ Reactor lining failure →

Reactor को A.C के corrosive nature से safe रखने के लिए Reactor के internal surface पर Ti, Zr की lining कर देते है।

10→ Biuret formation →

Biuret formation भी urea plant की main problems मे से एक है।

---

* very imp notes *

जब हम reactor मे Ti or cr. की lining करते है, तो Reactor मे O_2 or passivation air देते है, जिससे Ti ~~की~~ ~~का~~, O_2 से react करके TiO_2 की एक पतली layer, तथा cr, O_2 से react करके Cr_2O_3 की एक पतली layer बनाती है, जो corrosive resistance होती है। केवल Ti & cr. मे corrosive resistance नही होती है।

Scanned by CamScanner

अगर lining Zr की होती है, तो उसमे O_2 or. passivation air देने की जरूरत नही होती है।

* prilling tower *

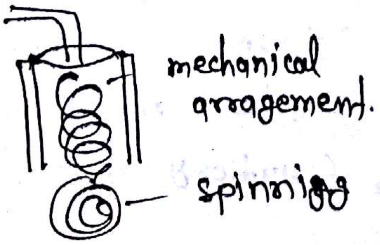
यह metal का बना हुआ एक hollow cylinder or Rectangular होता है, जिसकी height 60-75 meter तक होती है। इसके top से molten urea को spray करते है तथा bottom से air देते है जिससे air और urea contact मे आती है, जिससे heat transfer होता है तथा air गर्म होकर top से निकल जाती है तथा urea prill bottom से findout हो जाते है।

* Classification of prilling tower *

1→ Based on draft / Drought *
  (a) Natural draft P.T
  (b) Forced draft P.T

2→ Based on construction *
  (a) Rectangular P.T
  (b) cylindrical P.T

3→ Based on spraying arragement *
  (a) sprayer type of P.T
  (b) spinning bucket type of P.T



Scanned by CamScanner

* phosphatic fertilizer *

phosphatic fertilizer बनाने के लिए हमे feed stock के रूप मे Rock phosphate & sulfur लेते है।

* Rock phosphate *

Rock phosphate india मे बहुत कम पाया जाता है तथा यहा पाने जाने वाली Rock phosphate मे P_2O_5 की मात्रा बहुत कम होती है। केवल Rajsthan के Jhamar-kothra मे पाये जाने वाले rock phosphate मे P_2O_5 की मात्रा max 30-32% तक होती है। अतः हमे rock phosphate अन्य देशो से import करना पड़ता है।

कुछ देशो के नाम जिनसे हम Rock phosphate import करते है।

Florida, Togo, senegal, morraco, Mexico, Jordon, Nauru.

विदेशो से जो Rock phosphate हम use करते है, उसमे P_2O_5 की मात्रा 36-40% तक होनी चाहिए।

India मे निम्न जगहो पर Rock phosphate मिलती है।

- Jhabua (M.P.
- chattarpur (M.P)
- Lalitpur. (U.P)

इनमे P_2O_5 की मात्रा कम होती है।

Rockphosphate कई रूपो मे होती है। जैसे -

$3Ca_3(PO_4)_2\,CaF_2$ (~~chlor~~ flaor appetite)

$3Ca_3(PO_4)_2\,CaCl_2$ (chlor ,,).

$3Ca_3(PO_4)_2\,CaCO_3$ (carbo ,,)

$3Ca_3(PO_4)_2\,Ca(OH)_2$ (Hydroxy ,,)

Scanned by CamScanner

* composition of rock phosphate *

constituents	Better grade (Range).	Med grade (Range)	Low grade (Range)	Imported. (Range)
P_2O_5	35-40%.	20-24%	18-20%.	39-40%.
CaO	48-53%.	40-41%.	42-44%.	52-53%.
Fe_2O_3	<2%.	6-7%.	5-6%.	<1%.
Al_2O_3	<1%.	0-1%.	1-4%.	·25-·5%.
SiO_2	4-5%.	8-9%.	8-9%.	4-4.5%.
MgO	·1-·5%	4-6%.	1%.	0-0.2%.
Fcl	2-4%.	1-1.5%.	—	2-2.5%.

* sulfur *

Phosphatic fertilizer के लिए दूसरी feedstock sulfur है। sulfur भी हमारे देश मे बहुत कम पाया जाता है। अतः इसे भी हम Import करते है।

* single super phosphate. *

P_2O_5 = 14-21% (normally 16-20%.)

* Triple super phosphate *

P_2O_5 = 44-51%. (normally 46-50%.)

* T.S.P मे P_2O_5 की मात्रा S.S.P से 3 गुना होती है, लेकिन T.S.P बनाने की दोनो Raw material Rock phosphate & H_3PO_4 के लिए ज्यादा Rock phosphate खरीदना पड़ेगा, जिससे देश की विदेशी मुद्रा खत्म होगी। अतः india मे अब केवल S.S.P बनाई जाती है।

Scanned by CamScanner

* super phosphate *
(single super phosphate)
(S.S.P)

* Raw material *

1→ Rock phosphate.

2→ sulfuric acid.

* chemical reaction *

$$3Ca_3(PO_4)_2 CaF_2 + 7H_2SO_4 \longrightarrow 3Ca_3H_4(PO_4)_2 \cdot 7CaSO_4 + 2HF$$

(S.S.P) with calcium sulphet

Actually ये rxn दो step मे होती है। पहले Rock phosphate and sulphuric acid मिलकर phosphoric acid & Gypsum बनाती है। तथा पुनः phosphoric acid शेष बची Rock phosphate से rxn करके mono calcium phosphate बनाती है। इस mono calcium phosphate के साथ Gypsum भी होती है, इसे S.S.P कहते है।

$$(3Ca_3(PO_4)_2 CaF_2)\ R.P + 10H_2SO_4 + 20H_2O \longrightarrow 6H_3PO_4 + 10CaSO_4 \cdot 2H_2O + 2HF\uparrow$$

$$3Ca_3(PO_4)_2 CaF_2 + 14H_3PO_4 \longrightarrow 10CaH_4(PO_4)_2 + 2HF\uparrow$$

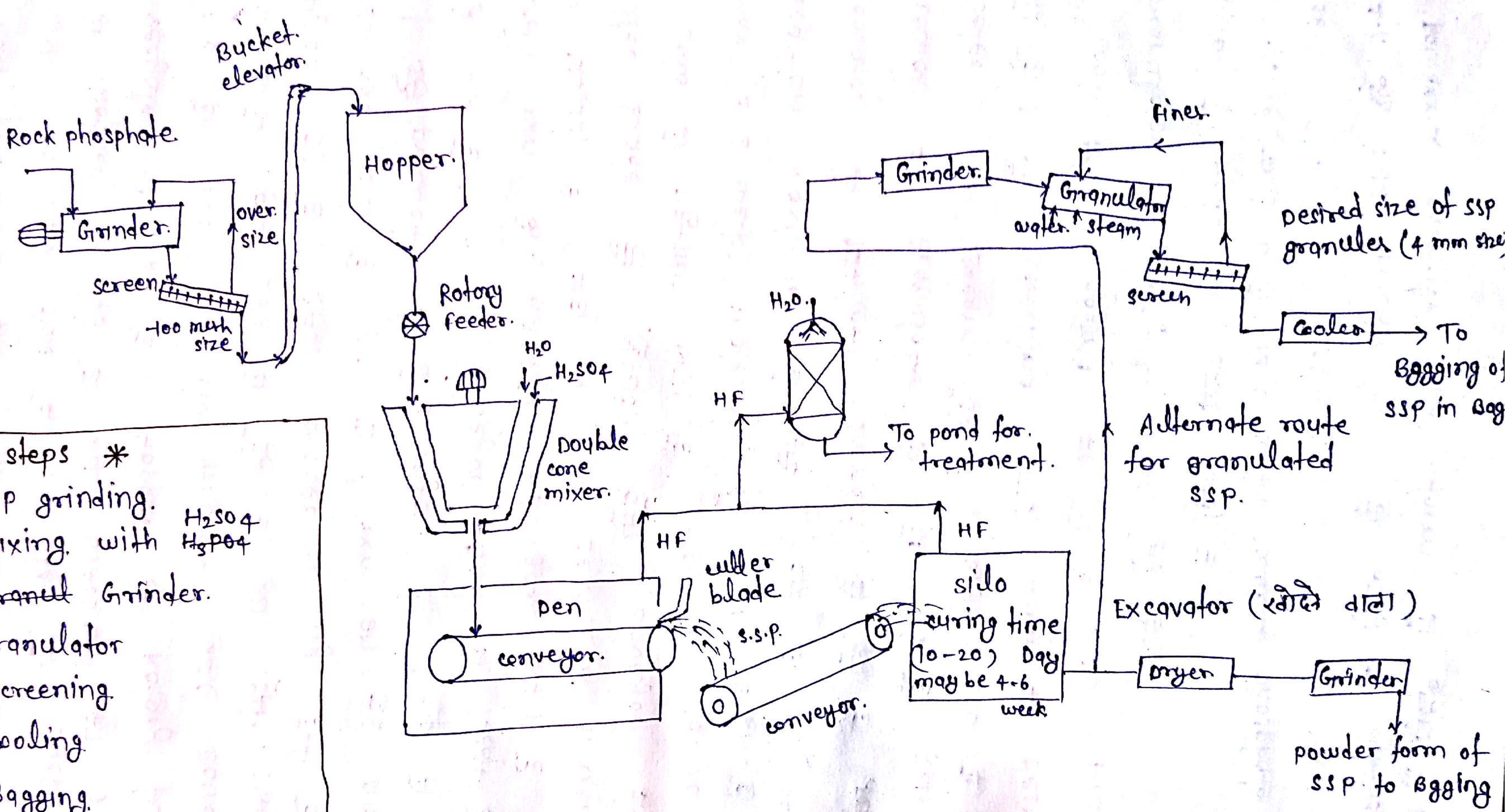
IInd rxn very slow rxn होती है। इसे होने मे 10-20 day लग जाते है।

---

* America मे एक Tennessee valley है जहा पर Rock phosphate ज्यादा मात्रा मे पायी जाती है, वही पर America मे एक industry लगाई गई जिसका नाम Tennessee valley Authority (TVA) था तथा इसने SSP बनाने की नई technology निकाली, जिसे TVA process कहा गया। हम यहा SSP को TVA process से ही बनायेगे।

Scanned by CamScanner

[T.V.A process for mfg of S.S.P]



* mfg steps *

1→ R.P grinding.
2→ mixing with H_2SO_4 / H_3PO_4
3→ ~~Granul~~ Grinder.
4→ Granulator
5→ Screening
6→ cooling
7→ Bagging.

* Process description *

Rock phosphate को Grind करके screening करते है तथा 100 mesh size के particle को Bucket elevator से Hopper मे देते है तथा oversize को Grinder मे recycle कर देते है। Hopper से Rotory feeder की help से R.P की fix amount लेकर Double cone mixer मे एक side से देते है तथा दूसरे side से dil H_2SO_4 देते है। इसमे proper mixing होती है तथा Ist rxn होती है तथा IInd rxn भी कुछ मात्रा मे होती है। इसे product को दो conveyor की help से silo मे ले जाते है। पहला conveyor Den मे रखा होता है, इसमे rxn के फलस्वरूप HF gas बनती है तथा top से निकलती है। यहा से प्राप्त semisolid material को cutter blade से खुरचकर दूसरे conveyor की help से silo मे पहुचाया जाता है। यहा पर 10-20 Day तक (max 4-6 week) material को रखा जाता है ताकि IInd reaction maximum हो सके। यहा से प्राप्त solid product को Excavator से निकालकर Grinder मे देते है तथा Grind material को Granulator मे ले जाते है तथा इसमे water & LP steam देते है, जिससे SSP के granule बनते है। इसे screening करके 4mm के Desire size को cool करके Bagging कर लेते है तथा fines को Granulator मे recycle कर लेते है।

* S.S.P दो grade मे बनाई जाती है।

14% (इस S.S.P मे 14% water soluble phosphate होती है)

16% (" " " 16% " " " " ")

* 14% को केवल powder form मे बनाते है, But 16% को powder & granule दोनो form मे बनाते है।

Scanned by CamScanner

* Triple super phosphate *
(conc super phosphate)

* Raw material *

1→ Rock phosphate.

2→ phosphoric acid. (52-60%)

* chemical rxn *

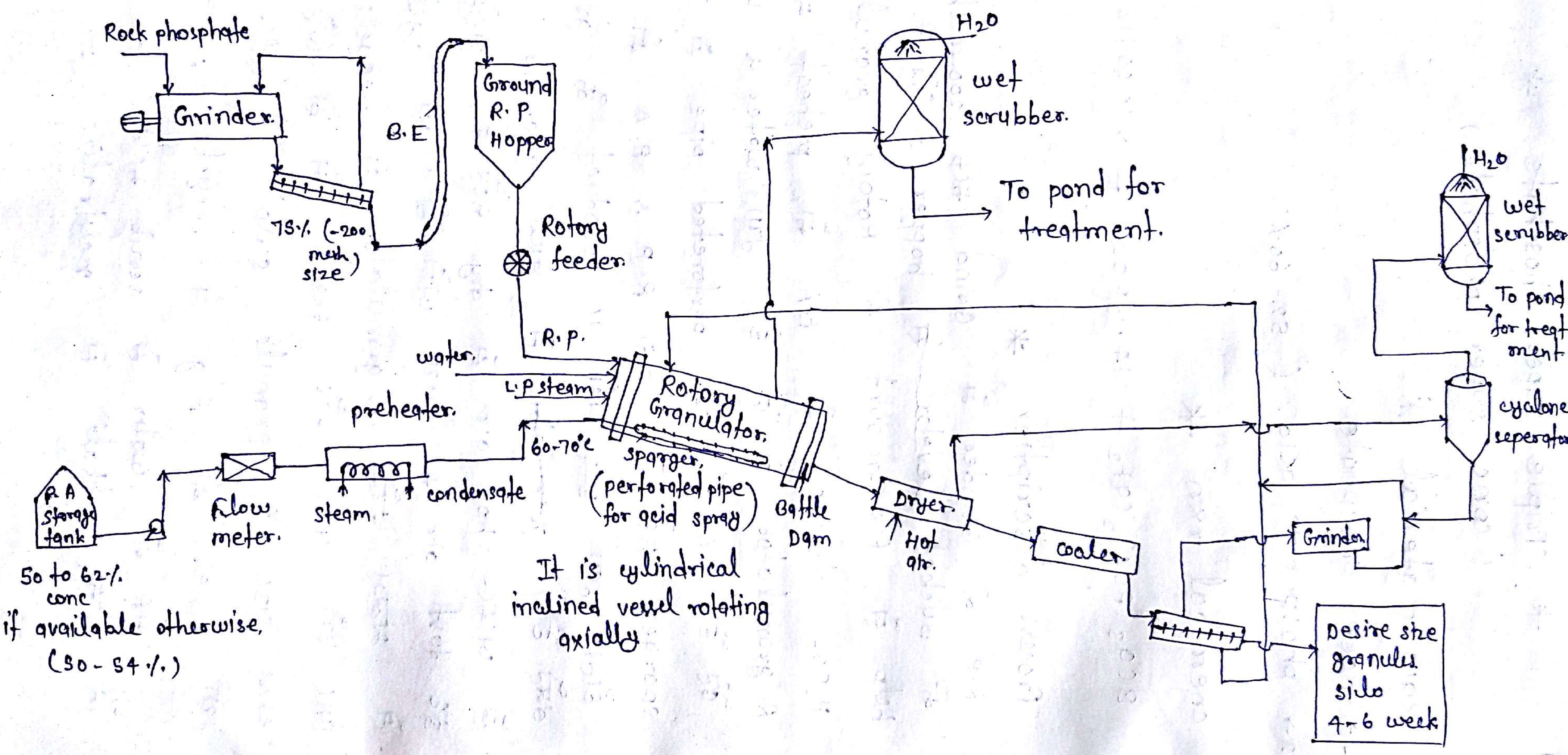
$$3Ca_3(PO_4)_2CaF_2 + 14H_3PO_4 \longrightarrow 10CaH_4(PO_4)_2 + 2HF\uparrow$$

* Process description *

R.P को Grinder मे Grind करके 200 mesh size के particle को Bucket elevator से hopper मे देते है तथा feeder की help से fix amount को Rotary granulator मे देते है।
H_3PO_4 storage से P.A को preheat करके 60-70°c पर R. granulator मे देते है। तथा water & L.P steam भी देते है। P.A को एक perforeted pipe से देते है, जिसे sparger कहते है। यहा R.P & P.A की mixing भी होती तथा ~~प्राप्त~~ यही पर product के granule भी बनते है। granulator से प्राप्त granule को Dryer मे ले जाकर hot air से dry करते है, जिससे product के कुछ dust air के साथ जाते हैं। इसे cyclon seperator से अलग करके R. granulator मे recycle कर देते है। फिर इसे cool करके screen मे ले जाते है जहा से Desire size के granule silo मे collect कर लेते है तथा fines को R.g. मे recycle कर देते है।

HF को water से scrub करके एक pond मे ले जाकर alkali से neutralize कर देते है।

[mfg of T.S.P of T.V.A process]



Scanned by CamScanner

screen से प्राप्त oversize particle को grinder में grind करके R.g में recycle कर देते है। (92)

silo में इस granule की curing 1-3 week तक होता है तथा यहा से हमे TSP के Granules. प्राप्त हो जाते है, जिसे हम Bagging कर लेते है।

Scanned by CamScanner

* Mixed and complex fertilizer *
(Balance fertilizer)

* Balance fertilizers *

Balance fertilizer are those chemical fertilizer with supply two or more than two primary nutrient to the crops then applied to the soil or to the crops.

They have high total containt of due to which cost of storage, handling, transportation and packaging etc is low. Balance fertilizer should be generally granular & free flowing for the of its application.

Ex are, Ammonium phosphate, Ammonium phosphate sulphet, urea ammonium phosphate, Di ammonium phosphate Nitrophosphate, NPK etc.

Balanced fertilizer are classified two categories.

1→ Mixed fertilizer

2→ complex fertilizer.

Both mixed & complex fertilizer serve the same purpose by supplying two or more than two primary nutrients to the soil when it is applied to the soil or the plant.

* Mixed fertilizer *

By mixing two or more than two straight fertilizer, a physical mixture can be prepared which is called as mixed fertilizer.

soil of diff ~~loca~~ places need nutrients in diff amount. such mixture fulfil the requirement

Scanned by CamScanner

of formers to a great extent. generally these mixture made by the formers themselves before applying to the soil but now a days. It is sold under trade names after its preparation by industrialists.

Formers themselves can use diff chemical fertilizer in a diff amount by making their pyh physical mixture as per their soil needs. But during mixing. granules or prills may get broken and it may go powdery form. Now a days many granulation plants are stablished for mfg mixed. fertilizer under some trade name.

* complex fertilizer *.

It supplied two or more than two primary nutrient when added to the soil, these two or more than two primary nutrients are present in co chemical combination as compound. then this form of fertilizer is known as complex fertilizer. It means complex fertilizer must have two or more than two primary nutrient in chemical combination by reaction. It is generally mfg in granular & free flowing form. therefore they are easy to apply in the soil But this is mfg by fertilizer industries.

main difference between mixed fertilizer & complex fertilizer is that, In the complex fertilizer diff & constituents are formed due to some complex reaction wherein specially two major nutrient are in chemical combination. whereas In mixed fertilizer the diff straight fertilizer. are simply mixed to form a physical mixture only.

Scanned by CamScanner

Complex fertilizer are mfg in industrial stablishment in granular form. Now a days mixed fertilizer, are also granulated due to several advantages of granulated fertilizer.

Storage, bagging, handling, transportation, Distribution etc of fertilizer amount for more than the half of the cost of fertilizer to minimise the total cost and unit cost value of the fertilizer complex fertilizer and more conc fertilizer. for most commonlly used now a days & trend is always toword this.

Imp

* Advantages of complex fertilizer or Balanced fert *

1 → Two or more than two primary nutrient available in one lot.

2 → cost of production becomes less in comperision to combined cost of production of straight fertilizer for supplying same nutrients.

3 → Bagging, storage, handling, transportation & Distribution charges which accounts for more than the half of cost of fertilizer is reduced.

4 → It is easy to apply.

5 → we get rid off applying two or more than two straight fertilizer seperatelly.

Thus there is a saving of transport, handling storage & bagging charges.

6 → Available in more conc forms than the straight fertilizer.

Scanned by CamScanner

Imp Disadvantages of complex fert or Balanced fert *

1→ some of the available nutrients may not be matching with the requirement of the soil.

2→ nutrients present in complex fertilizer may be lesser or higher in ratio than the need of the soil. so either excess or deficient nutrient may be there.

3→ containt of fillers may be higher which is not require the soil.

* Ammonium phosphate *
(MAP & DAP)

* Raw material * (MAP or DAP is same)

1→ Anhydrous NH_3

2→ phosphoric acid (50-54%)

* chemical rxn. *

$$NH_3 + H_3PO_4 \longrightarrow NH_4H_2PO_4 \text{ (MAP)}$$

$$NH_3 + NH_4H_2PO_4 \longrightarrow (NH_4)_2HPO_4 \text{ (DAP)}$$

$$[2NH_3 + H_3PO_4 \longrightarrow (NH_4)_2HPO_4] \text{ overall rxn.}$$

* M.A.P *

N % = 10-12%

P_2O_5 % = 52-55%

NPK value = 11-55-0 , solubility = 32 g / 100 g H_2O at 20°c

* DAP *

N_2 = 18%

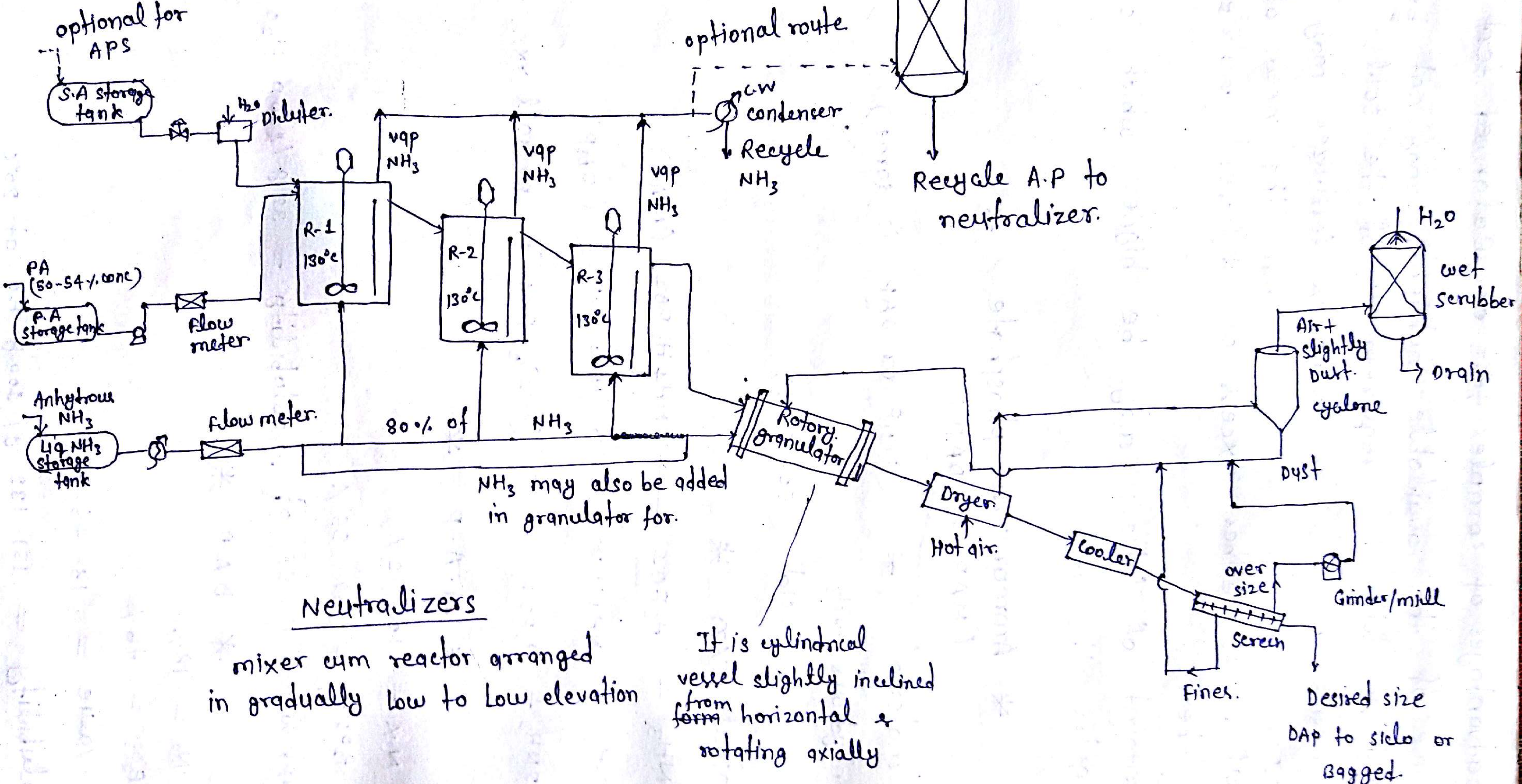
P_2O_5 = 46%

NPK value = 18-46-0

solubility = 131-132 g / 100 g H_2O at 20°c.

Scanned by CamScanner

[mfg. of Ammonium phosphate]



* Process description *

P.A tank से fix flow rate पर neutralizer मे देते है, जो series मे 3 लगे होते है तथा इनमे नीचे से NH_3 का 80% part देते है, जिससे rxn के फलस्वरूप MAP or DAP बनता है तथा R. 3 से निकले Ammonium phosphate को Rotory granulator मे ले जाकर शेष 20% NH_3 भी देते है, जिससे अगर बची acid हो, तो वो भी A.P slurry बना ले तथा यहा से प्राप्त granule को Dry करके cool करके screen मे देते है तथा over size को mill मे पीसकर Rotory granulator मे recycle कर देते है तथा fines को भी recycle कर देते है।

Dryer से निकले hot air. के साथ कुछ Dust भी जाते है, जो air pollute करते है। अतः इसे एक seperator मे ले जाकर dust को granulator मे recycle कर देते है। तथा अब हो सकता है air के साथ slightly dust जा रही हो, उसे wet scrubber मे ले जाकर water से Drain कर देते है।

mixer cum reactor मे होने वाली rxn exothermic होती है अतः temp 130°c से ज्यादा नही होने देते। हो सकता है कि कुछ NH_3 unreact होकर vapour NH_3 के रूप मे top से निकलती है। total vapour NH_3 को condense करके Liq NH_3 को recycle कर देते है। या vapour NH_3 को scrubber मे ले जाकर dil H_3PO_4 से scrub कराकर प्राप्त Ammonium phosphate को neutralizer मे recycle कर देते है।

screen से प्राप्त desire size के product को silo or Bagging के लिए भेज देते है।

Scanned by CamScanner

* some imp notes *

1 → यदि mixer मे S.A डाल दे, तो product मे हमे Ammonium phosphate sulphate (APS) प्राप्त हो जायेगी। (तथा NH_3 की मात्रा भी बढानी पड़ती है)

2 → यदि granulator मे urea पीसकर दे दे, तो product के रूप मे urea ammonium phosphate (UAP) प्राप्त हो जायेगी।

3 → यदि granulator मे Ammonium nitrate grind करके दे, तो product के रूप मे Ammonium phosphate nitrate (APN) प्राप्त होती है।

4 → यदि granulator मे हम KCl पीसकर दे दे, तो NPK बनकर product के रूप मे प्राप्त हो जाती है।

* Mixed fertilizer *

* Raw material *

1 → urea or any Nitrogeneous fertilizer.

2 → SSP or TSP

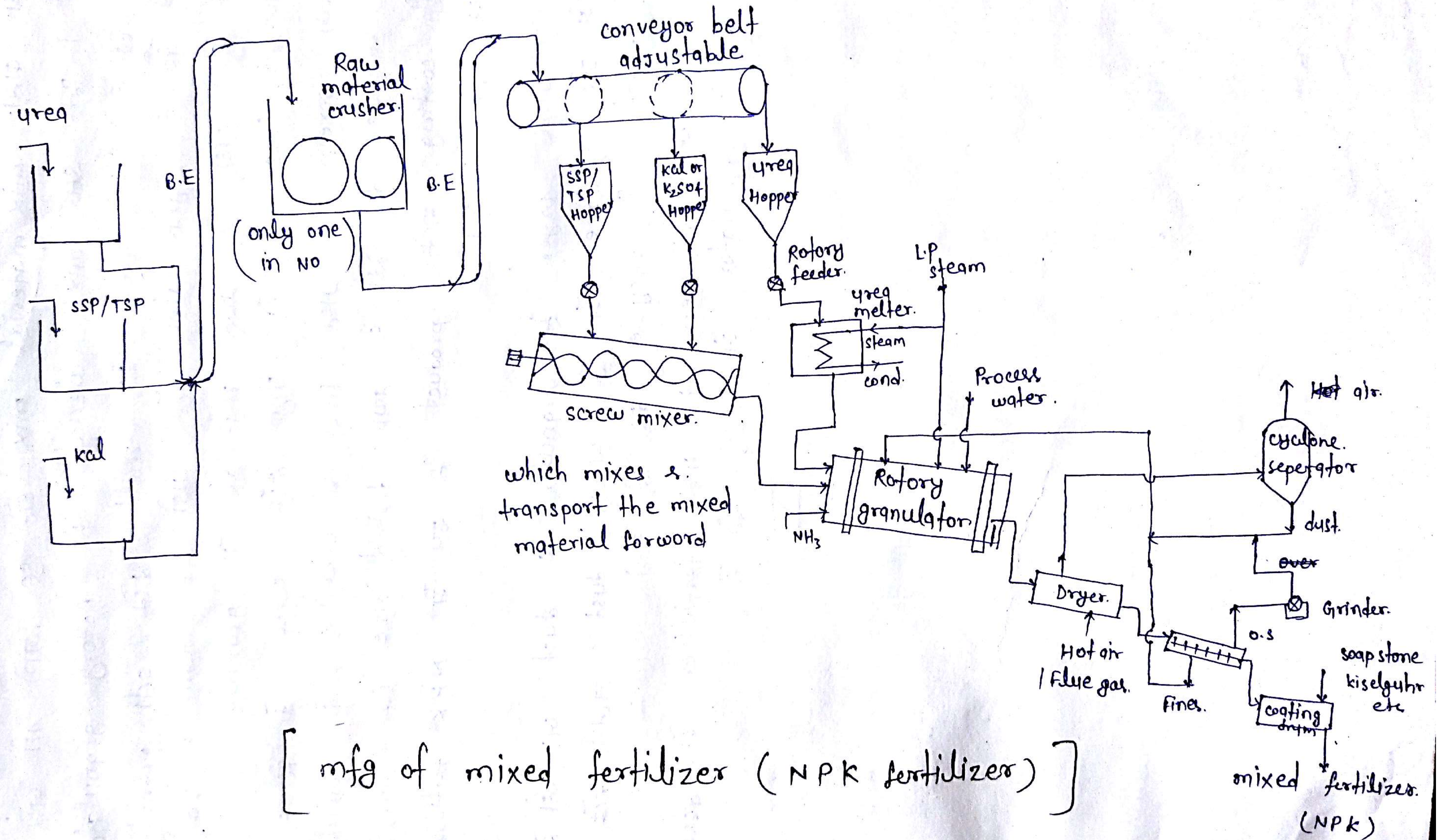
3 → KCl or K_2SO_4

4 → small amount of NH_3.

* Process description *

~~यह~~ SSP/TSP & KCl/K_2SO_4 को B.E के help से crusher मे क्रमशः crush करके Belt conveyor की help से Hopper मे collect कर लेते है तथा urea को बिना crush किए urea hopper मे collect कर लेते है। SSP/TSP & KCl/K_2SO_4 को certain ratio मे feeder की help से screw mixer मे देते है।

Scanned by CamScanner



[mfg of mixed fertilizer (NPK fertilizer)]

Scanned by CamScanner

जब दोनो ~~mix~~ material mix होते हुए आगे भी जाते है। पुनः इस mix material को Rotory granulator मे देते है तथा urea को melt करके इसी granulator मे देते है। granulator मे थोडी L.P steam & H_2O देते है। यहा से प्राप्त material के granule को Hot air / flue gas से Dry करके screen मे देते है तथा screen से प्राप्त fines & oversize को granulator मे recycle कर देते है तथा desired size (1-4 mm) की coating करके product के रूप मे NPK fertilizer प्राप्त कर लेते है।

अगर Dryer से granules के dust जा रही है, तो उसे cyclone मे ले जाकर dust अलग करके granulator मे recycle कर देते है।

अगर nitrogen की मात्रा fertilizer मे बढानी है, तो granulator मे NH_3 देते है।

Scanned by CamScanner

* Nitrophosphate *
(complex fertilizer)

we can produce diff ~~di~~ nitrophosphate (grades) and NPK also if kcl or K_2SO_4 is added.

Nitrophosphate are complex fertilizer which are produce by the acidulation of ground rock phosphate with nitric acid & further by ammoniation of the resultant mass.. This must into NH_4NO_3 as an essential part of the product N.P or NPK. It means it is a complex fertilizer which provides two or more than two primary nutrient in which at least to primary nutrient or in combined form and NH_4NO_3 is essentialy present in the total mass.

These are three diff processes for mfg nitrophosphates.

1 → carbo nitric process (R.P + HNO_3 + NH_3 & CO_2)
2 → sulpho nitric process (R.P + HNO_3 + NH_3 & H_2SO_4)
3 → phospho nitric process (R.P + HNO_3 (excess) + NH_3 & H_3PO_4)

* Carbo nitric process *

R. P is dissolved with HNO_3 & this slurry contains $Ca(NO_3)_2$, H_3PO_4 & super phosphate. The slurry is highly hygroscopic because of the presence of $Ca(NO_3)_2$. This slurry is ammoniated with NH_3 & then carbonated with CO_2. The final slurry is granulated and dried in a spherodizer, screen, coated & Bagged.

Scanned by CamScanner

* sulpho nitric process *

This process make use of H_2SO_4 instead of CO_2 which is used in carbo nitric process.

The ground rock phosphate is dissolved with HNO_3 & slurry contains $Ca(NO_3)_2$. super phosphate & H_3PO_4. This slurry is ammoniated with NH_3 gas and added with H_2SO_4. The product slurry contain DCP, MAP, DAP, A.N. & $CaSO_4$. It is granulated & Dried then screen & coated in a coating drum before it is bagged.

* phospho nitric process *

In this process 60% con HNO_3 is reacted with rock phosphate keeping excess HNO_3 in Reactant. It gives H_3PO_4, $Ca(NO_3)_2$ & excess HNO_3 in a slurry form. (DAP & H_2SO_4 may also be added if required). for elemination of $Ca(NO_3)_2$ from the final product.

This slurry is finally ammoniated keeping the PH & temp in control. The slurry is granulated, dried, screen, coated & Bagged.

* Raw material *

1→ Rock phosphate
2→ HNO_3
3→ NH_3
4→ KCl (if NPK is required)
5→ DAP
6→ CO_2
7→ H_2SO_4
8→ H_3PO_4

But 5, 6, 7, 8 are optional (additional)

* coating agents *

soap stone, silicates, kiselguhr, & clay.

Scanned by CamScanner

* chemical reaction *

1→ Acidulation reaction ÷

$3Ca_3(PO_4)_2 CaF_2 + 20HNO_3 \longrightarrow 10 Ca(NO_3)_2 + 6H_3PO_4 + 2HF\uparrow$

2→ DAP addition reaction ÷

$10 Ca(NO_3)_2 + 6H_3PO_4 + 2HF + 7(NH_4)_2HPO_4$

$\longrightarrow 14 NH_4NO_3 + 6 Ca(H_2PO_4)_2 + CaF_2 + H_3PO_4 + 3 Ca(NO_3)_2$

(MCP)

3→ Ammoniation reaction ÷

$14NH_4NO_3 + 6Ca(H_2PO_4)_2 + CaF_2 + H_3PO_4 + 3 Ca(NO_3)_2 + 10NH_3$

$\longrightarrow 20 NH_4NO_3 + 4NH_4H_2PO_4 + 9 CaHPO_4 + CaF_2$

(A.N) (MAP) (DCP)

NOTE → 1→ DAP का addition करने पर $Ca(NO_3)_2$ को remove करने के लिए CO_2, H_2SO_4, & H_3PO_4 का use नही करना पड़ता है।

2→ CO_2 का use करने पर –

$CO_2 + H_2O + Ca(NO_3)_2 \longrightarrow 2HNO_3 + CaCO_3$

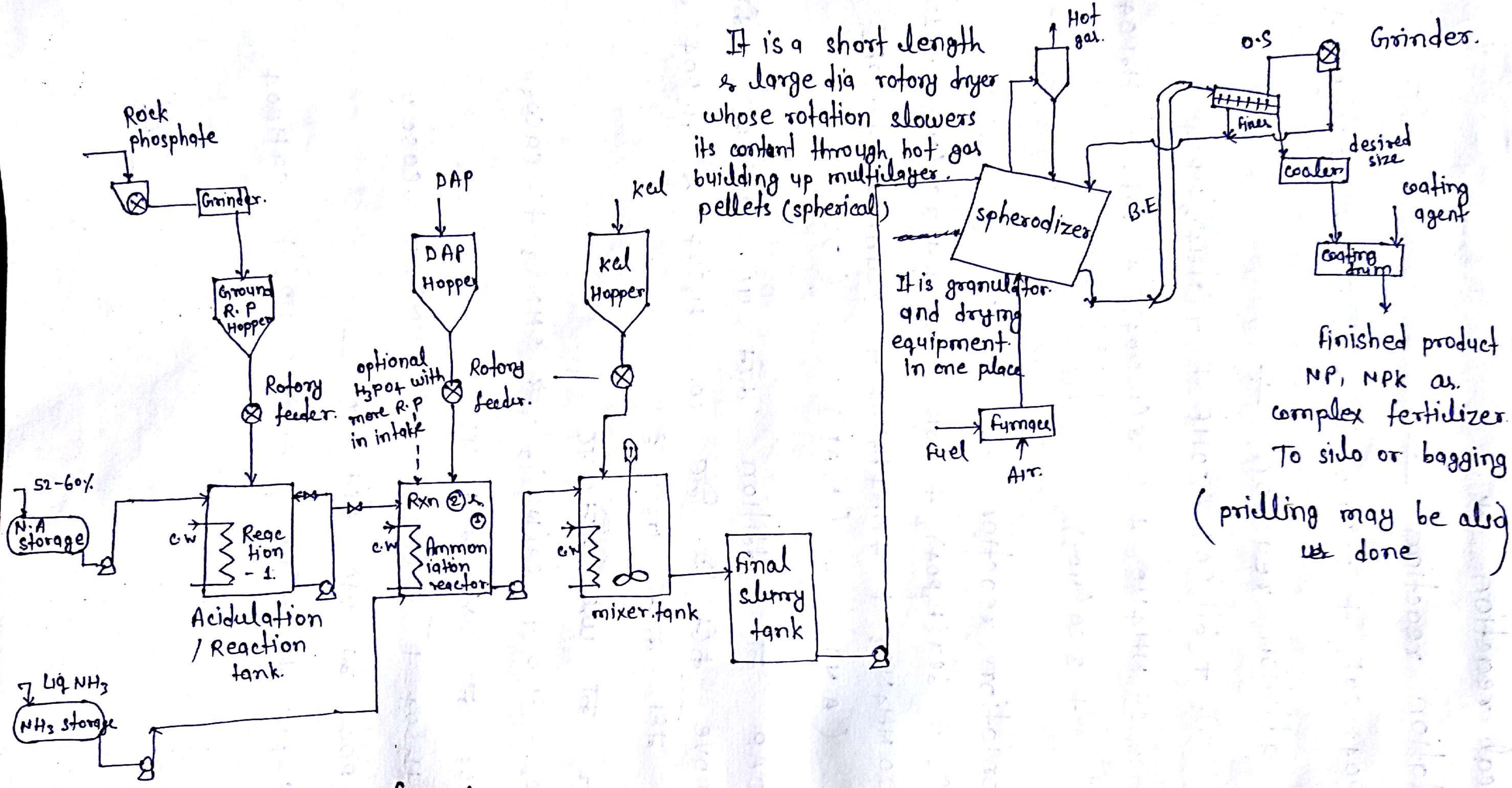
3→ H_2SO_4 का use करने पर –

$H_2SO_4 + Ca(NO_3)_2 \longrightarrow 2HNO_3 + CaSO_4$

4→ H_3PO_4 का use करने पर –

$H_3PO_4 + Ca(NO_3)_2 \longrightarrow 2HNO_3 + CaHPO_4$

Scanned by CamScanner



[mfg of nitrophosphate or NPK Fertilizer]

* process description *

Grind rock phosphate को feeder की help से Acidulation tank मे देते है तथा 52-60% conc Nitric acid देते है, इस tank मे acidulation rxn होती है, जो exothermic होती है अत: cooling water से cool करते है प्राप्त product को कुछ part इसी tank मे valve-1 की help से देते है, जिससे slurry (Product) bottom से प्राप्त होती रहे तथा शेष part valve-2 की help से Ammoniation reactor मे दे देते है। valve-1 & valve-2 इस प्रकार adjust किये जाते है कि किसी एक tank मे जाने वाले slurry का flow rate ज्यादा हो, तो दूसरे का flow rate कम हो। इस Reactor मे ② & ③ rxn होती है। इस reactor मे DAP तथा Liq NH_3 देते है, जिससे ② & ③ rxn होती है। यह भी exothermic rxn है। अत: cool करते है। यहा से प्राप्त product को एक mixer मे ले जाकर kcl मिला देते है (अगर NPK बनाना है तो) तथा final slurry को एक अलग tank मे रख देते है। अब इन slurry को spherodizer मे ले जाते है। यह granulator & dryer दोनो काम करता है। इसमे बने granule को Hot air gases से dry करके B.E की help से screen मे ले जाते है तथा fines & oversize को spherodizer मे recycle कर देते है। तथा desire size को cool करके coating करके finished product प्राप्त कर लेते है।

sperodizer से कुछ dust भी Hot gas के साथ जाते है, जिन्हे cyclone से seperate करके पुन: spherodizer मे ही recycle कर देते है।

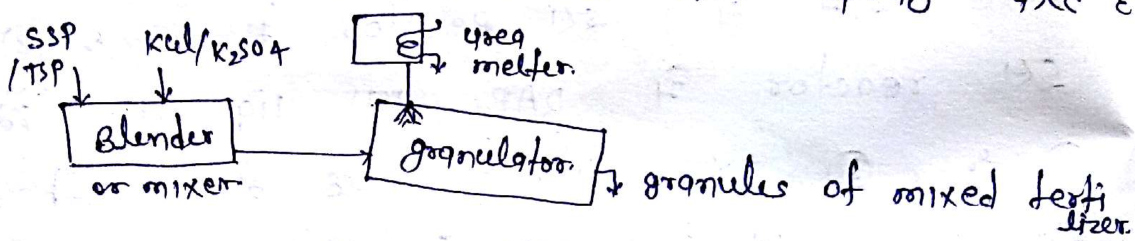
Scanned by CamScanner

* Granulation technique of fertilizer *

1 → Bulk blending granulation *

इस technique मे पहले कुछ fertilizer को blender मे ले जाकर mix कर लेते है तथा किसी एक fertilizer को melt करके granulator मे ~~इ~~ इस mixed material के ऊपर spray करते है। जिससे granules बनने लगते है। ~~इस granulator.~~

Ex – NPK mixed fertilizer बनाते समय हम SSP/TSP & KCl/K_2SO_4 को mix करके तथा urea का melt करके इन्ही mix material के ऊपर spray करते है

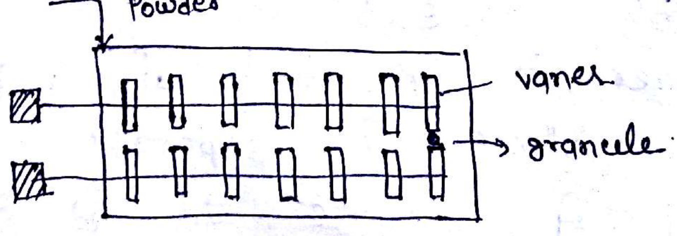


2 → Compaction granulation *

यह technique powder material के लिए use होता है। यह mechanical operation होता है।

इसमे powder को metal के vanes से compact करते है, जिससे granule प्राप्त होते है।

इसमे दो metal rod होते है, जिस पर vanes लगे होते है तथा इन पर लगे vanes विपरीत direction मे घूमते है, तथा powder को compact करके granule बनाते है।



Scanned by CamScanner

3 → steam granulation *

granulation के इस technique मे mixed or straight or complex fertilizer को slurry or powder form मे granulator मे ले जाकर H_2O spray करते है, जिससे granules बनते है। इसमे steam भी देते है, जिससे granules के surface पर नमी बने रहे। जिससे granules multilayer के हो जाय।

4 → Reaction / chemical granulation *

granulation के इस technique मे granulator मे granulation के साथ - 2 reaction भी होते है।

Ex → T.S.P बनाने के process मे rock phosphate तथा Phosphoric acid को granulator मे देते है। P.A को sparger की help से देते है, जिससे पहले rxn होती है तथा पुनः granule बनते है।

5 → spherodization *

Scanned by CamScanner

* potassic fertilizer *

KCl & K_2SO_4 is mainly use as potassic fertilizer. in our contry. Potassic fertilizer ~~dos~~ does not mfg in india because of its raw material is not present in india.

so. potassic fertilizer imported by other countries as a finished product.

1→ Potassium chloride (muriate of potash) (MOP) KCl (58-62% normally 60% K_2O present in this fertilizer.)

2→ potassium sulphet (sulphet of potash) (SOP) K_2SO_4 (48-52% normally 50% K_2O present in this fertilizer.)

* Raw material of phosphatic fert *

* potassium के minerals, Rock के रुप मे मिलते है, जिसमे से कुछ ore निम्न है।

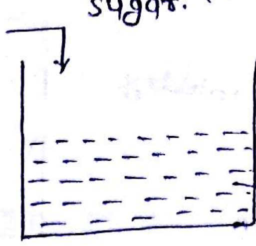
1→ sylvinite → It is mixture of KCl & $NaCl$. The technical name of ~~is~~ KCl is sylvite & technical name of $NaCl$ is Halite

2→ Karnalite → It is mixture of $KCl + MgCl_2$ It is found less amount ~~of~~ in nature.

3→ Longbeinite → It is mixture of $K_2SO_4 \cdot 2MgSO_4$

Scanned by CamScanner

* solubility *



माना हम किसी पात्र मे 100 g. water लेकर उसमे sugar मिलाते जाय तथा इस system का temp fix रखे, तो sugar water मे soluble होता जायेगा, But एक ऐसी condt आती है, जब sugar का एक भी crystal water मे soluble नही होता है। अतः अब solution saturated हो जाता है।

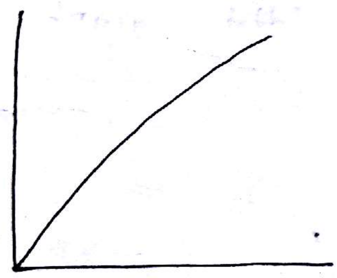
अतः किसी fix temp पर 100 g water मे जितनी मात्रा sugar की घुलती है वह sugar की उस temp पर solubility कहलाती है।

" solubility is the function of temp.

There are four types of salt based on solubility.

1 → Normal solubility वाले salt. *

इनकी solubility temp बढने पर बढती है। अतः इस salt के लिए हम solubility & temp के बीच graph खींचे तो ~~एक straig~~ निम्न प्राप्त होगा।

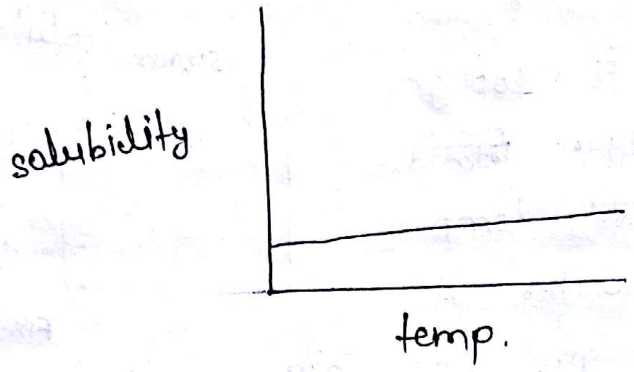


KCl इस type की salt होती है।

2 → There is no appriciable change in solubility due to increase the temp. in this type of salt.

इसके लिए निम्न graph है।

Scanned by CamScanner

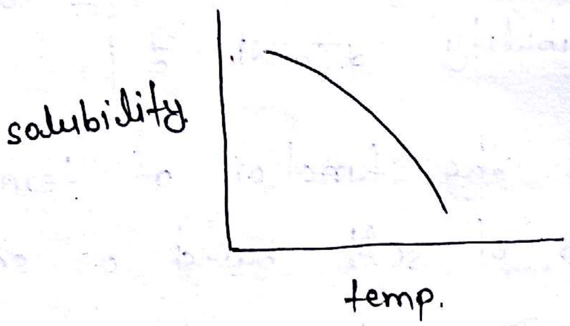


इस type की NaCl होती है।

3 → salt of reverse salubidity. *

इनकी salubility, temp बढ़ने पर घटती है।

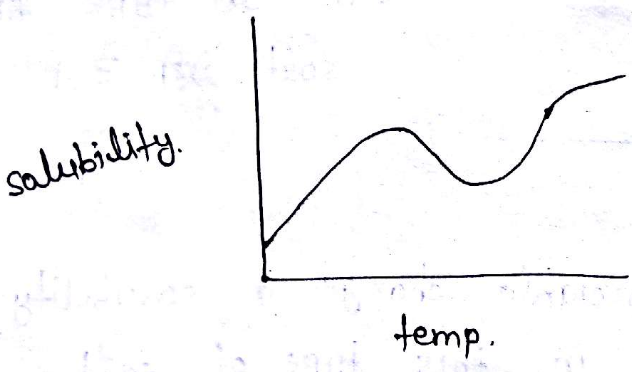
इनके लिए निम्न graph होता है।



4 → Irretic salt *

इनकी salubility temp बढ़ने पर कभी बढ़ती है तथा कभी घटती है।

इनके लिए निम्न graph होता है।



$CaSO_4$ इस type की salt होती है।

Scanned by CamScanner

* process of mfg of kcl *

1→ Hot leaching process.

2→ Floatation process.

* properties of kcl *

kcl ; a white crystalline product.

Melting point = 772° c

specific gravity = 1.98

Bulk density = 848.98 kg/m³

solubility = 37 gm / 100 gm H_2O.

when impurity is added with it. its colour become not total white

* Hot leaching process *

* Raw material *

1→ sylvinite

2→ Brine solution (saturated)

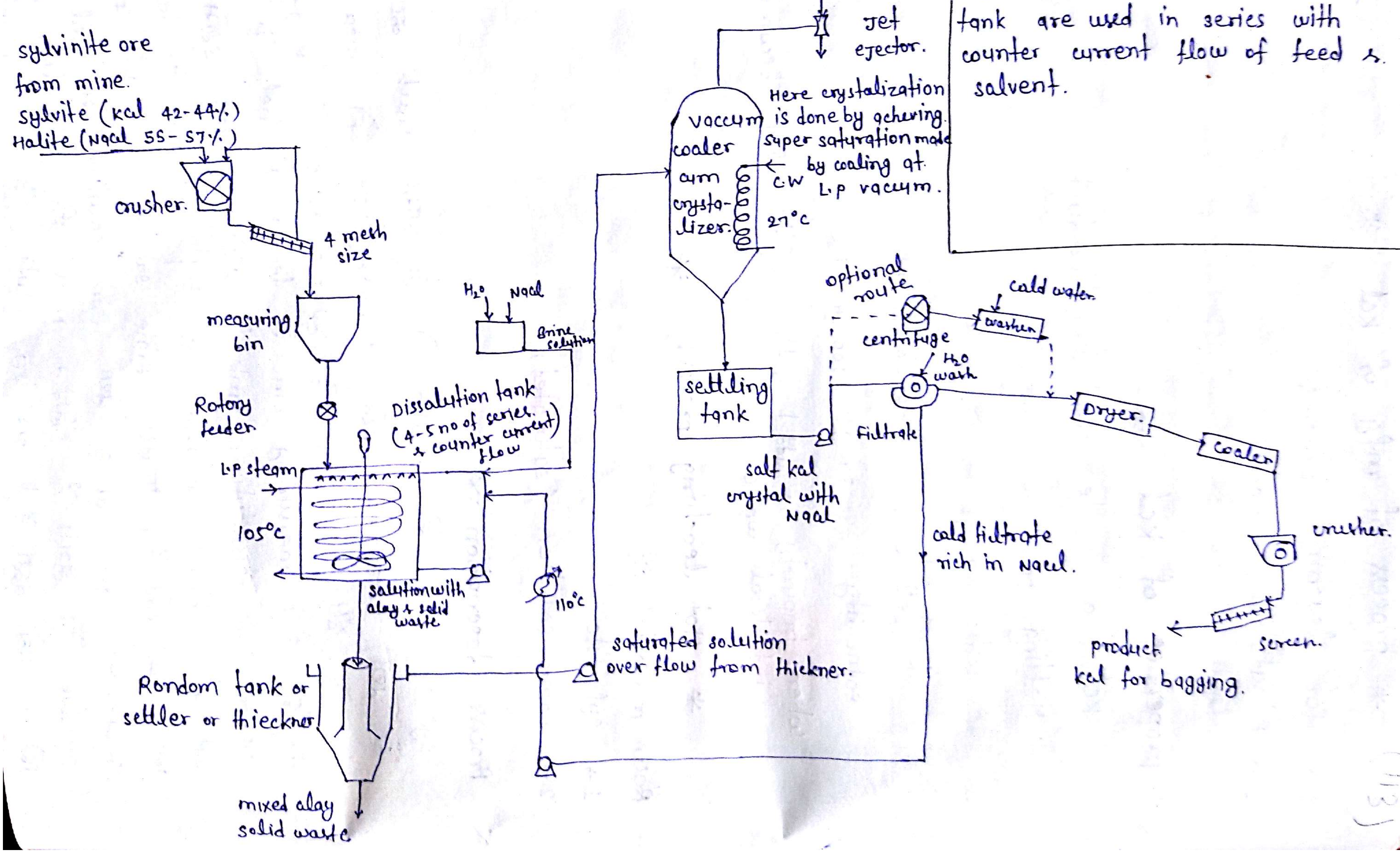
* Process description *

sylvinte ore को crusher मे ले जाकर crush कर लेते है तथा screening करके 4 mesh size को measuring bin मे collect कर लेते है तथा oversize को recycle कर देते है | measuring bin से feeder की help से fix amount को Dissolution tank मे दे देते है तथा इसमे saturated brine solution देते है | इस tank का temp 105°c तक रखते है, जिससे Brine solution मे kcl की solubility बढ जाती है तथा Brine solution मे kcl Dissolve होने लगती है, लेकिन Nacl की solubility temp बढने पर नही बढती है | अब इस solution मे कुछ impurity

Scanned by CamScanner

[Hot leaching process for mfg of KCl]

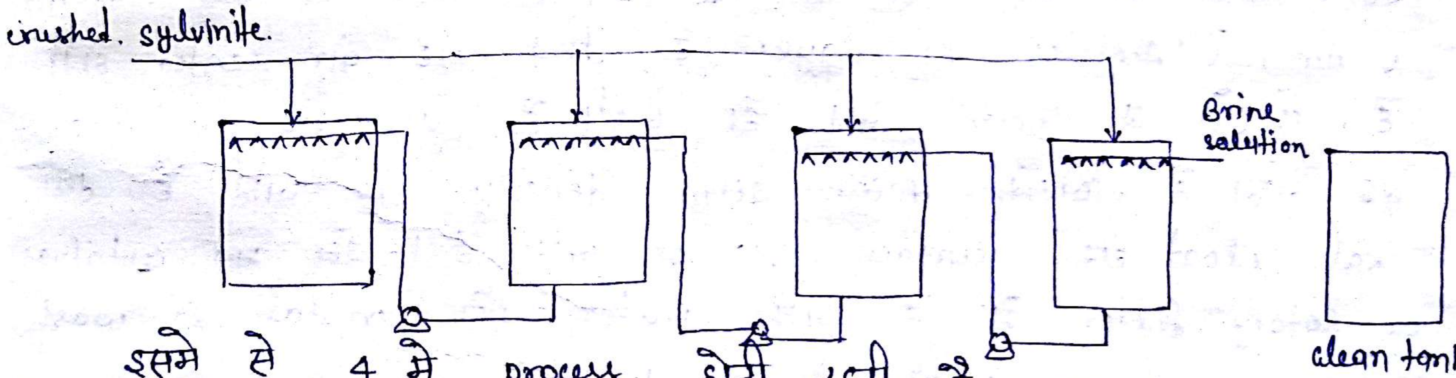
only KCl will be leached out with H_2O but not the NaCl. 4-5 Dissolution tank are used in series with counter current flow of feed & solvent.



Scanned by CamScanner

भी होती है। इस impurity को thickner की help से seperate कर लेते है तथा overflow salution को vaccum cooler cum crystalizer मे ले जाते है। यहा पर jet ejector की help से Low vaccum create करते है। तथा temp भी 27°c तक रखते जिससे कुछ water evaporate हो जाता है तथा KCl की salubility घट जाती है, जिससे KCl के crystal, salution से निकलने लगते है। इन crystal को settling tank मे रखते है, जहा पर crystal growth करते है। अब इसे Rotory filter मे ले जाकर cold water से wash करते है, जिससे KCl के crystal पर लगी NaCl wash हो जाती है। Filtrate को Dissalution tank मे heat करके 110°c पर recycle कर देते है। प्राप्त KCl crystal को Dry करके, cool करके, अगर crystal बडे है, तो crush भी कर लेते है तथा screening करके desire size को product KCl के रुप मे bagging के लिए भेज देते है।

NOTE → 4-5 Dissalution tank निम्न प्रकार लगे होते है।



इसमे से 4 मे process होती रहती है तथा एक tank को cleaning करके series मे लगा देते है। जब दूसरा tank की cleaning करते है तो इसे processing मे लगा देते है। इसी तरह तीसरा, चौथा, तथा पान्चवा को tank को बारी-2 से cleaning करके operate करते रहते है तथा continuous process होती है रहती है।

* Floatation process *

* Raw material *

1→ Sd. sylvinite
2→ Brine solution
3→ very small amount of starch, Amines & Accetates

* This process is cheapest process. for mfg of KCl in comperision to Hot leaching process.

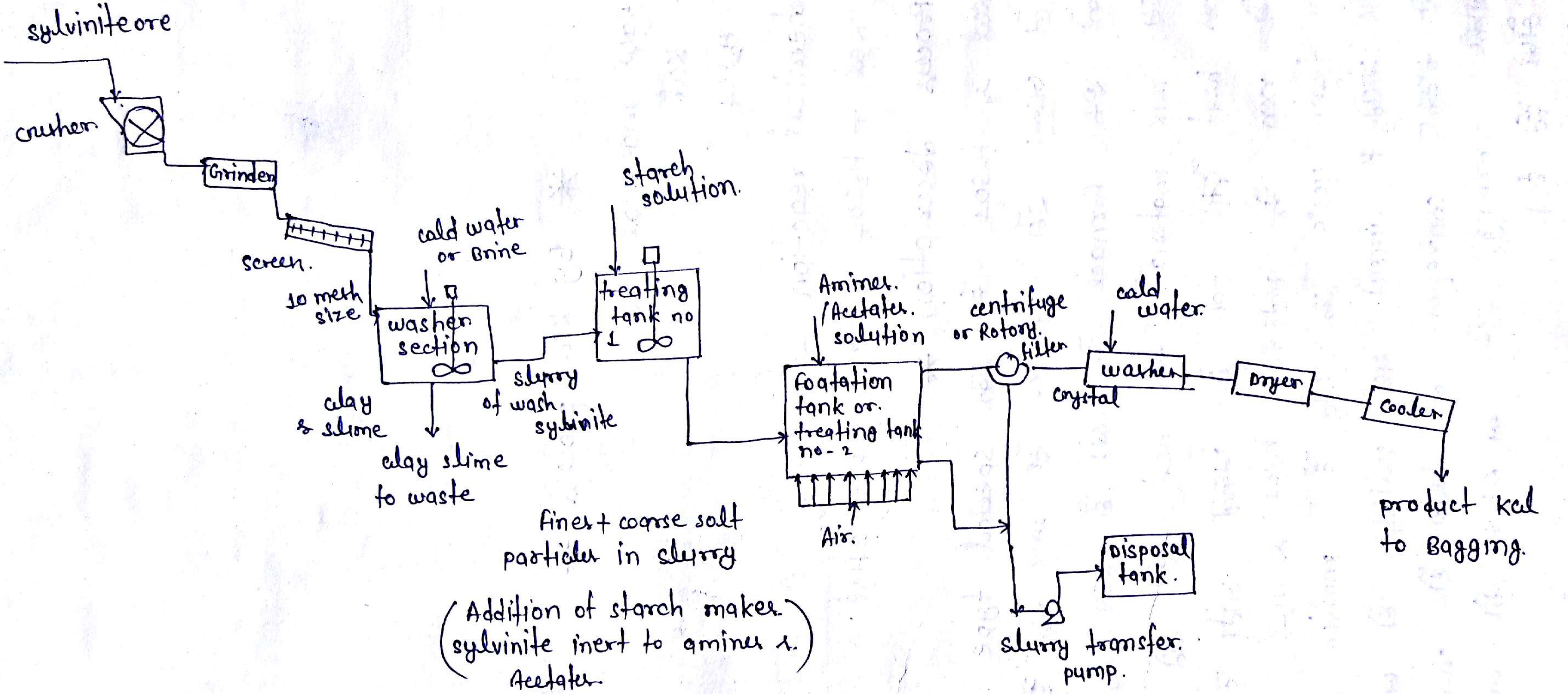
* Process description *

sylvinite ore को crush & grind करके 10 mesh size को washing section मे लाकर cold water / cold brine से wash करते है, जिससे इस ore से impurity like as. clay & slime remove हो जाती है। इस wash sylvinite slurry को एक treating tank मे ले जाकर starch solution से treat करते है जिससे KCl & NaCl, amine & Acetates से reaction नही करती है। अब इस slurry को Floatation tank or treating tank मे ले जाकर Amines / Acetates solution देते है, जिससे Amines / Acetates, selectively केवल KCl के ऊपर जो starch की layer है, उसके ऊपर एक और पतली layer बना लेती है। अब यदि इस tank मे नीचे से air देते है, तो KCl पर बनी starch & Amines / Acetates की layer के बीच यह air enter होती है, जिससे व फूलकर बड़ी हो जाती है तथा उसका volume बढ जाता है, जिसके कारण इसकी density घट जाती है, तथा KCl float होकर surface पर आ जाता है। इसे अब centrifuge or Rotory filter मे ले जाकर filter करके crystal को wash करके Dryer मे देते है, KCl crystal को dry, cool करके product के रूप मे प्राप्त कर लेते है।

Floatation tank से निकली impurity तथा filter से प्राप्त filtrate को Disposal tank मे collect करके treat कर लेते है। या फेंक देते है।

Scanned by CamScanner

* [Floatation process for mfg of KCl] *



Amines - acetates coat the KCl particles selectivity not the NaCl & Air gets attached with this film & floats the KCl particles at top surface leaving NaCl or uncoated material of at the bottom

Scanned by CamScanner

* potassium sulphate (K_2SO_4) *

* By KCl process *

* Raw material *

1→ KCl

2→ H_2SO_4

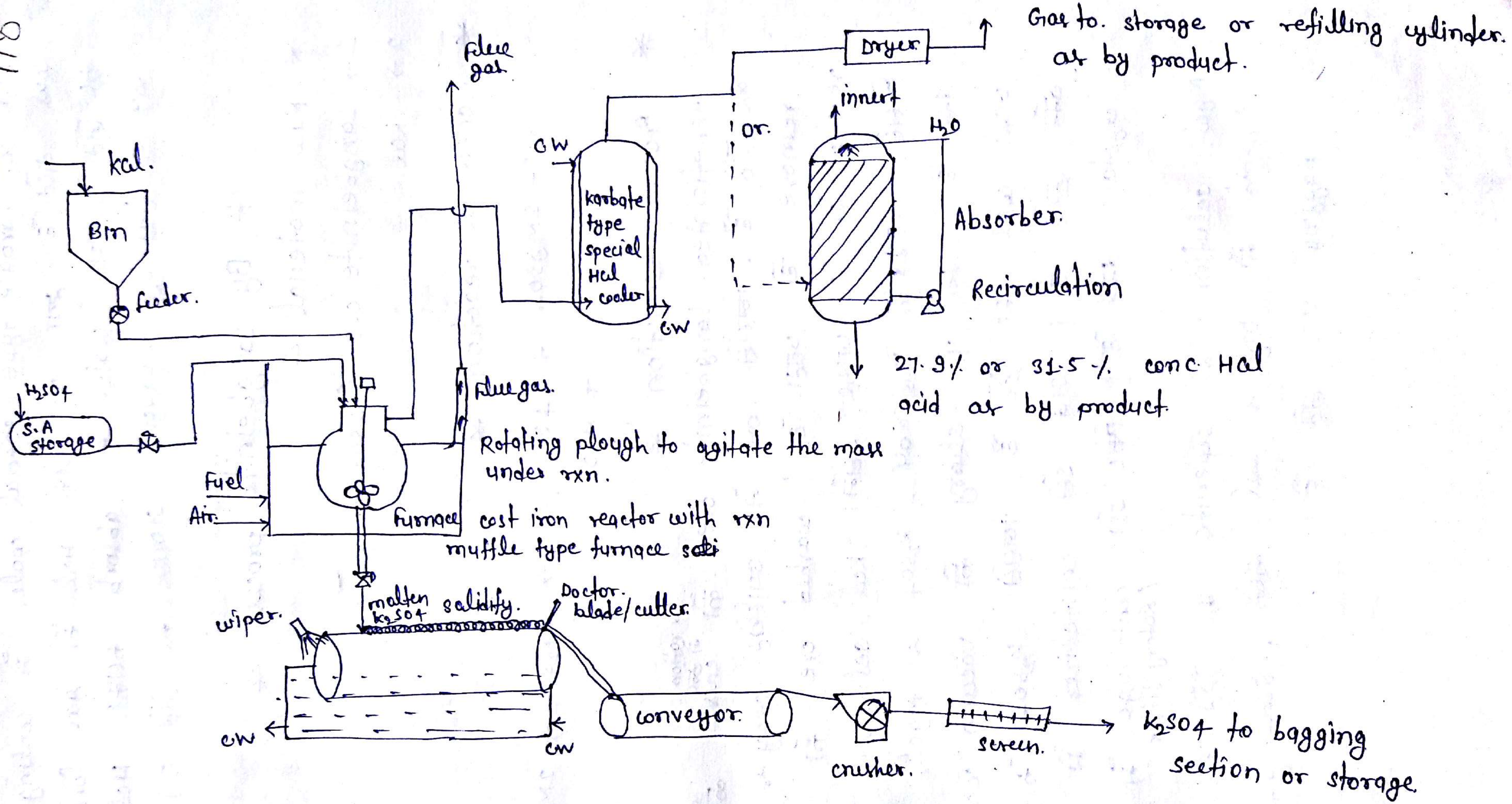
* chemical reaction *

$$2KCl + H_2SO_4 \longrightarrow K_2SO_4 + 2HCl$$

* Process description *

KCl & H_2SO_4 को एक special type के reactor मे ले जाकर इसे agitator से mix करते है। इस reactor को एक furnace मे रखते है तथा Fuel + Air देकर इस mix material को heat करते रहते है तथा flue gas heat देकर top से निकल जाती है। mixer/Reactor मे rxn के फलस्वरूप K_2SO_4 & HCl बनता है। Reactor का temp 1100°c तक रखते है। malten K_2SO_4 को conveyor पर गिराते है, जिससे यह solidify हो जाती है। इसे cutter से काटकर conveyor की help से crusher मे ले जाकर screening करके B4 K_2SO_4 को Bagging के लिए भेज देते है।

Scanned by CamScanner



[mfg for K_2SO_4 by KCl process]

Scanned by CamScanner

Hcl को karbate type special cooler मे cooling water से cool करते है तथा Dry करके Hcl को gas form मे store कर लेते है या water से absorb कराकर Hcl को acid के रूप मे (as by product) store कर लेते है।

* By Langbeinite process *

*** Raw material ***

1→ Langbeinite ore ($K_2SO_4 \cdot 2MgSO_4$)

2→ Kcl.

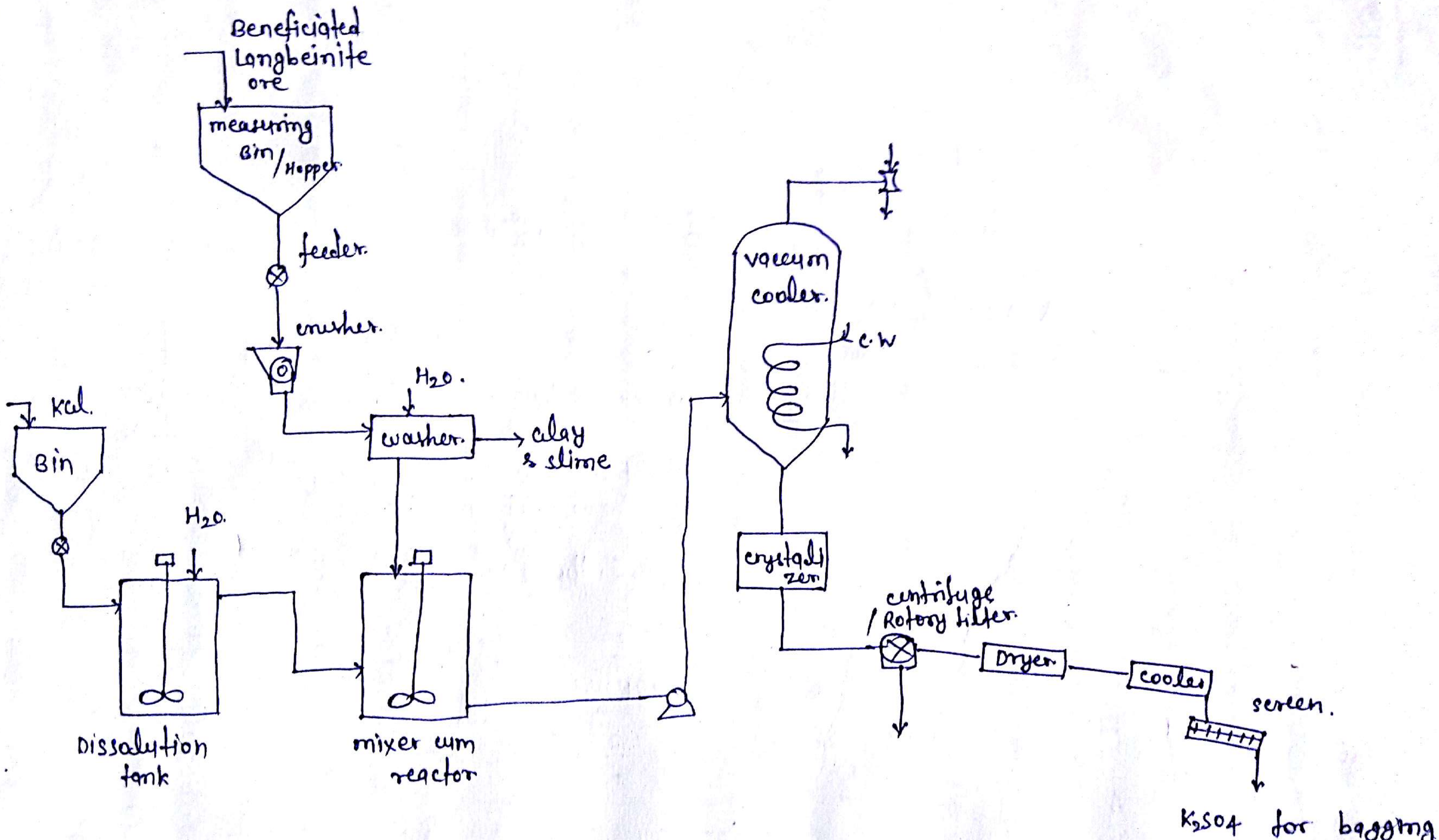
*** chemical reaction ***

$$K_2SO_4 \cdot 2MgSO_4 + 4KCl \longrightarrow 3K_2SO_4 + 2MgCl_2 + H_2O + H_2O.$$

*** Process description ***

Beneficiated Langbeinite ore को Fix ration मे लेकर crush करके wash कर लेते है, जिससे ore मे उपस्थित clay & slime remove हो जाता है। washed ore को mixer cum reactor मे ले जाकर इसमे Kcl solution दे देते है, जिससे rxn के फलस्वरूप K_2SO_4 & $MgCl_2$ solution बनता है। इस पूरे slurry को vacuum cooler मे ले जाकर cool कर लेते है, जिससे K_2SO_4 के crystal बनने लगते है। अब इसे crystalizer मे ले जाकर crystal बनाते है। फिर इसे centrifuge / Rotary filter मे ले जाकर $MgCl_2$ solution को seperate कर लेते है तथा K_2SO_4 crystal को Dry & cool करके, screening करके Bagging कर लेते है।

Scanned by CamScanner



[mfg for K_2SO_4 by Langbeinite process]

Scanned by CamScanner

Imp * Biofertilizer *

some micro - organism in the soil play an imp role by improving soil fertility and crop productivity due to their capability to fix atmospheric nitrogen, salublising insaluble phosphates and decomposing from wastes resulting in the realese of plant nutrients.

Biofertilizers are artificially multiplied culture of some soil micro - organism can play important role in improving soil fertility and crop yield by fixing atm N_2, salublising insaluble phosphate & decomposing ~~from~~ form wastes which results in the release of plant nutrients as stated above.

Bio fertilizers are available in many forms They provide diff types of nutrients. those bio-fertilizers which plays role for fixing the N_2 of atm. These are known as nitrogen fixing or N_2 movilizing biofertilizer.

Under this catogery fallowing inoculant {culture mass of microbes} of their

Rhizobium inoculant.
Azoto bacter inoculant
Azo spirillum inoculant
Blue green algae inoculant
Azalla - anabaena inoculant.

They ~~have~~ convert atm N_2 into NH_3 much likely as haber bosch process of NH_3 synthesis

Scanned by CamScanner

Those biofertilizers which are capable of solublising insoluble phosphate present in the soil for known as phosphate movalizing biofertilizers.

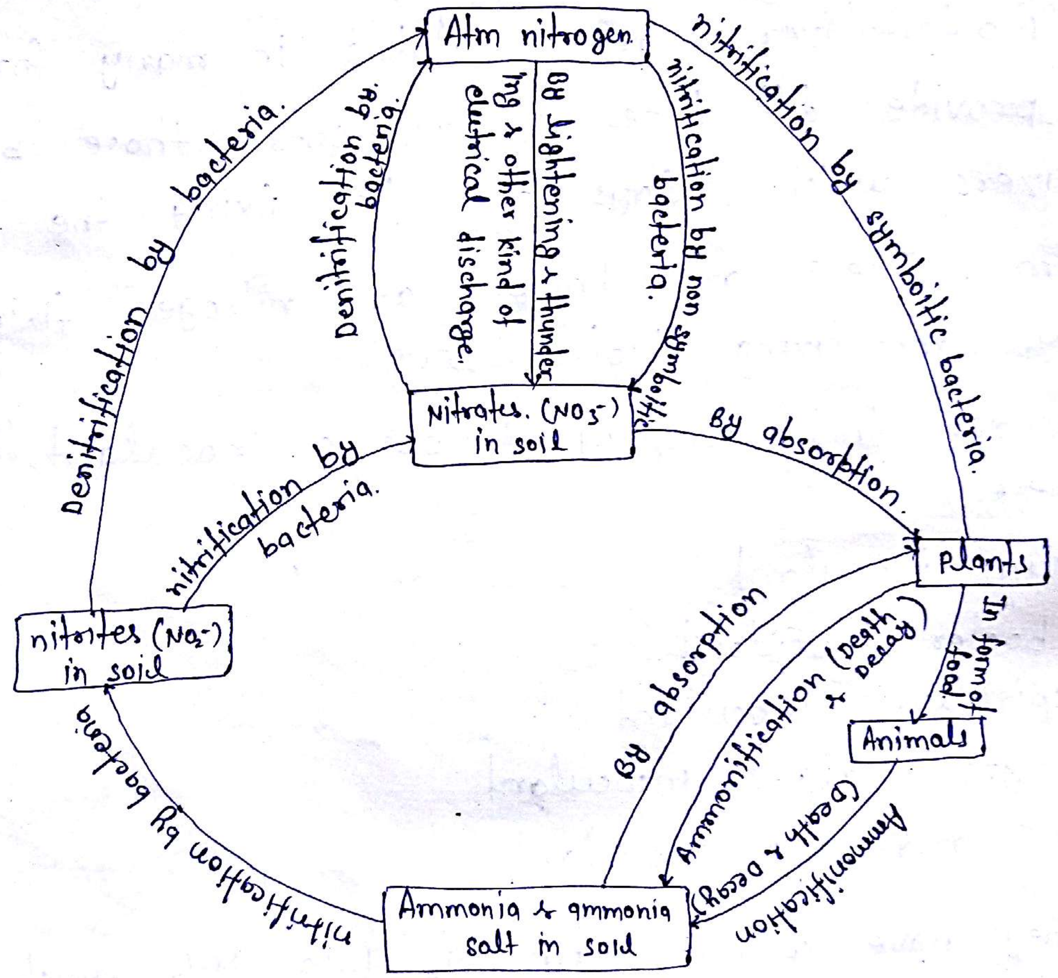
Under this category of biofertilizer following inoculant of their.

1→ phosphate solublizer.

2→ vesicular - Arbuscular - Mycorrhizae (V.A.M)

These are the phosphate ~~movali~~ movilizing & hence called ~~is~~ as phosphate movilizing biofertilizers.

* Nitrogen cycle *



Scanned by CamScanner

* Nitrogen cycle *

In the language of biochemistry, the complete and complicated process of nitrogen cycle gets completed in fallowing four steps

1→ Nitrogen fixation
2→ Ammonification
3→ Nitrification
4→ Denitrification

* Nitrogen fixation *

Nitrogen fixation in the soil takes place by non biological means and by biological mean also.

(a) Non biological nitrogen fixation →

Non biological N_2 fixation takes place due to thunder & lightening by the fallowing reactions ~~the~~ in the atmosphere.

$$N_2 + 2O_2 \longrightarrow 2NO + O_2$$

$$2NO + O_2 \longrightarrow 2NO_2$$

$$2NO_2 + H_2O \longrightarrow HNO_3 + HNO_2$$

generally more than 2.5 million tonees of N_2 gets added in the soil to thunder & lightening per year. This amount is almost 30% part of the N_2 applied in the soil through diff sources

(b) → Biological Nitrogen fixation →

Biological N_2 Fixation takes place due to the diff types of bacteria present in the environment (Air, water & soil). such as the bacteria present in the nodule of liguminus plant.

Scanned by CamScanner

They are mainly

Rhizobium — (only symbiotic bacteria).

Azoto bacter.
Azospirillium
Blue grean algae
Azalla anabaena.
} (Non symbiotic bacteria)

They normally do the same work by biological reaction for N_2 fixation as we do in the production of ~~st~~ synthetic NH_3 by Haber bosch process That is high yield. catalytic rxn to form NH_3 from N_2. Here the ~~t~~ nitrogenase enzyme play the vital role. They are capable ~~to~~ of converting the free N_2 present in the soil to NH_3 Directly.

Those plants which have no such nodules in their roots are unable for such N_2 fixation from the N_2 of atm.

N_2 in the amide form and N_2 In the gaseous form can not taken by the plants directly.. It is made available by the bacterial action in the soil & environment. This is known as Nitrogen fixing. / Fixatation.

* Ammonification *

After the death of the plants & animals there goes on the decomposition of their body protein by microbial action. micro - organism & enzymes. Decomposes these proteins and in this way NH_3 is formed. This process is known as Ammonification.

Scanned by CamScanner

In other type of Ammonification urea or amide form of N_2 which is not directly available to plants. This converted into NH_3 salts by some microbes present in the soil.

For example urea is converted to Ammonium carbonet $(NH4)_2CO_3$ by the activities of urease enzyme which are produce by the microbes in the soil.

$$NH_2CONH_2 + 2H_2O \xrightarrow[\text{enzyme}]{\text{urease}} (NH4)_2CO_3$$

* Nitrification *

Ammonical form of N_2 is converted to nitrate or nitrite form by the activities of nitrifine bacteria such as nitro somonous & nitro bacter.

$$2NH_3 + 3O_2 \xrightarrow{\text{nitro somonous}} 2NO_2^- + 2H^+$$

$$2NO_2^- + O_2 \xrightarrow{\text{nitro bacter}} 2NO_3^- + \text{energy (18 kcal/mol)}$$

* Denitrification *

In denitrification NH_3, NO_2^- & NO_3^- form of N_2 gets converted to Atm N_2 by denitrifine bacteria.

psudomonous, phiovascilus & micro - coccus. bacteria are the denitrifine bacteria.

The process of denitrification gets completed into four steps.

1→ $NO_3^- \longrightarrow NO_2^-$

2→ $NO_2^- \longrightarrow NO$

3→ $NO \longrightarrow N_2O$

4→ $N_2O \longrightarrow N_2 + O_2$

Scanned by CamScanner

Due to denitrification the varriable nutrient of N_2 goes to the atm and the fertility of the soil gets destroyed.

* why we need biofertilizer *

with the increase of crop production, the nutrient removal by the crops, from the soil has also increases considerably. There exist a wide gap. between the nutrient removal by the crops and the nutrient supplied through chemical fertilizer This as resultant in persistant nutrient removal from the soil and possing major threat to sustainability of crop production.

Depletion of feedstock and increasing cost of fertilizers will prevent fertilizer to be only source for filling this gap so there is need of exploiting other sources of plant nutrients.

A huge quantity of organic manure was use in our country which also contribute, N-P & K. The demand of fuel, fodder & feed in future could be so high that the contribution of organic sources ~~in~~ is unlikely to improve.

So attention is being paid to exploit the potential benefit of biofertilizer in increasing crop plant nutrient supply these fertilizer also are artificially multiplied culture of some soil microbes.

Scanned by CamScanner

* Nitrogen fixing bio fertilizer *

Arround 1.5 lakh km^2 area of the land in the world is used for the production of liguminus plant/crops. This liguminus are the source of protein and self dependent for N_2 supply to the crops. 20 million tones of liguminus crops are produce per year which are suppfying important and vital part of the food to mankind & animals known as proteins. These are having rhizobiums in their nodules of the roots. These microbes are rod shaped among the N_2 fixing biofertilizers mainly five microbes have been detected.

1→ Rhizobium → Rhizobium inoculants are the most important symboitic ~~im~~ types of bacterial mass. They have the ability to fix atm N_2 with the ligumes. They live & multiply in the roots of specific legumes. & form tumers like growth in the roots which is called as root nodules. A machore nodule consist of a central bacteriod zone. Nitrogenese enzymes is located with in this bacteroid zone. The process of N_2 fixation is totally depend on the activity of this enzyme, again volume and number of these bacteroid are responsible for the amount of N_2 fixation.

2→ Azotobacter → This is most imp non symboitic type N_2 fixing micro-organism. It is useful for N_2 fixation in non leguminus plants.

Scanned by CamScanner

3 → Azo - spirillum & Blue grean algae. →
Azo - spirillum & blue grean algae are mostly useful in subtropical & tropical regoins. It is being used in the transplanted rice paddy very successfull. Azo spirillum is used with the root of uprooted plant for transplantation. B.G.A is used in standing crops where water logging is there.

5 → Azola - anabaena → Azola is an aquatic which is generally found in pools, ponds, channels canals, tanks, in floating condition. It is also found in rice fields.

Artificially mfg of these biofertilizers is in progress in india to overcome the gap b/w the supply and demand of chemical fertilizer in india.

* phosphate movilizing bio fertilizer *
we know that water saluble, citrate saluble, & insaluble form of phosphate are the constituents of chemical phosphate fertilizer. efficiency of phosphatic fertilizer is very low (15 - 20%). Due to the fixing of phosphate in soil. because they form compounds with iron, Aluminium, magnese, etc in the soil as their phosphates & these phosphates are not water soluble most of the part of the phosphate given to the soil, Thus becomes unavailable to the crops.

efficient phosphate salublizers increases the availability of phosphate from the applied chemical fertilizer and the existing phosphate in the soil. The phosphorus which gets fix in the soil.

Scanned by CamScanner

This made available to the crops by the action of micro-organism which solublize insoluble phosphate and fix form of the phosphate in the soil into soluble from now the saluble form of the phosphate can be easily taken up by the plants.

symboitic type of bacteria vesicular, Arbuscular - mycorrhizae. (V.A.M) which are found in the soil They gets associated with the plant roots. Thus they have now the ability to movilize phosphorus from the soil and helps in its absorption by plant roots.

phospho bacterism was the first phosphorus bio-fertilizer which was prepaired.

This includes various bacterial and fungal form which help to convert insoluble phosphate into saluble phosphate.

psudo monus & micro coccus, vacillus, Aspergillus. are some of the phosphate salublizing micro-organism (P.S.M)

P.S.M helps to convert insoluble phosphate into simple & saluble form of phosphates.. salublization effect of P.S.M is generally due to the reproduction of organic acids by these microbes.

phosphate bio fertilizer can be very helpful particularly in making the direct case of largely available low grade rock phosphate.

Scanned by CamScanner