

- (11) Patent numeris: **4340** (51) Int. Cl.⁶: **C05C 9/00**
C07C 273/14
B01J 2/00
- (21) Paraiškos numeris: **97-156**
- (22) Paraiškos padavimo data: **1997 09 30**
- (41) Paraiškos paskelbimo data: **1998 02 25**
- (45) Patent paskelbimo data: **1998 05 25**
- (86) Tarptautinės paraiškos numeris: **PCT/JP97/00108**
- (86) Tarptautinės paraiškos padavimo data: **1997 01 21**
- (85) Nacionalinės procedūros pradžia: **1997 09 30**
- (31, 32, 33) Prioritetas: **8/16541, 1996 02 01, JP**
- (72) Išradėjas:
Hidetsugu Fujii, JP
Haruyuki Morikawa, JP
- (73) Patent savininkas:
TOYO ENGINEERING CORPORATION, 2-5, Kasumigaseki 3-chome,
Chiyoda-ku, Tokyo 100, JP
- (74) Patentinis patikėtinis:
Rita Laurinavičiūtė, 5, UAB "Metida", Pilies g. 8/1-2, 2600 MTP Vilnius, LT
-

- (54) Pavadinimas:
Granuliuoto karbamido paruošimo būdas

- (57) Referatas:

Išradime aprašytas granuliuoto karbamido paruošimo būdas, leidžiantis pašalinti drėgmę, granuliuojant karbamidą bokštiniu būdu, ir sukonzentruoti atskiestą formaldehidą, granuliuojant karbamidą pseudoverdančiojo sluoksnio būdu, kuomet karbamidas yra granuliuojamas formaldehido aplinkoje, t. y., šiame išradime atskleistas granuliuoto karbamido paruošimo būdas iš pilamo ar purškiamo karbamido tirpalo lašų, kurio metu karbamido tirpalas yra perskiriamas į dvi dalis A ir B ir naudojamas karbamido tirpalas, gautas sumaišius vaneninį formaldehido tirpalą su karbamido tirpalu A, sukonzentravus aukščiau minėtą tirpalą ir sumaišius jį su karbamido tirpalu B.

Išradimas skirtas granuliuoto karbamido paruošimo būdui iš pilamo ar puškiamo karbamido tirpalo lašų. Šiame išradime karbamido skysčio sąvoka bendrąja prasme apima karbamido lydalą ir vandėninį karbamido tirpalą.

Yra žinomi įvairūs būdai paruošti granuliuotą karbamidą. Dažniausiai naudojami bokštinio granuliavimo ir pseudoverdančiojo sluoksnio būdai.

Bokštinio granuliavimo metu vandeninis karbamido tirpalas, turintis 0,1-0,3 masės % drėgmės, skysčio lašų pavidalu yra pilamas iš granuliavimo bokšto viršaus, o krintantys skysčio lašai yra ataušinami ir sukietinami kontakto su kylančia aukštyr oro srove, ateinančia iš granuliavimo bokšto apačios, metu. Taip gaunamos karbamido granulės.

Šiuo būdu gautos karbamido granulės yra santykinai mažos (0,2-2,5 mm) ir neatsparios mechaniniam poveikiui.

Pseudoverdančiojo sluoksnio būdas naudojamas gaminti didesnes, nei gaunamas bokštinio granuliavimo būdu, granules, kurių mechaninis atsparumas yra didelis. Šis būdas yra aprašytas patentuose US 4219589 ir JP-B-4-63729.

JP-B-4-63729 patente yra aprašytas būdas, kurio metu karbamido tirpalas smulkių skysčio lašų pavidalu yra paduodamas į pseudoverdantįjį sluoksnį, kuriame išlietasis sluoksnis, turintis karbamido kristaliklio granulių, yra išsklaidomas, karbamido kristaliklių dalelės apauginamos karbamido tirpalu, po to išdžiovinamos ir sukietinamos, taip gaunant dideles karbamido granules.

Iš patentų US 3067177, US 3112343 ir JP-B-50-34536 yra žinoma, kad, ruošiant karbamido granules pseudoverdančiojo sluoksnio būdu, naudojamas priedas į karbamido tirpalą, skirtas pagerinti didelių karbamido granulių mechaninį ir koaguliacijos atsparumą bei padidinti granuliavimo efektyvumą, t.y. sumažinti labai smulkių karbamido tirpalo dalelių, net nepanaudotų granulių formavimui granuliavimo metu, nuostolius. Šis priedas yra vandeninis formaldehido tirpalas ar karbamido/formaldehido reakcijos produktas (sutinkamas, pavyzdžiui, Formurea 80 prekiniu vardu).

Ruošiant karbamido granules bokštinio granuliavimo būdu, yra neįmanoma palaipsniui pašalinti drėgmę. Gautų karbamido granulių mechaninis ir koaguliacijos atsparumas gali būti padidintas, pridedant 0,3-0,6 masės % formaldehido. Tačiau, naudojant vandeninį formaldehido tirpalą kaip formaldehido šaltinį, kartu į karbamidą patenka ir daug vandens, nes vandeniniame formaldehido tirpale paties formaldehido yra tik 30-37 masės %, o likusią dalį sudaro vanduo. Tai padidina drėgmės kiekį gautose karbamido granulėse ir, tuo pačiu, pablogina karbamido granulių kokybę. Vadinasi, vandeninis formaldehido tirpalas negali būti panaudotas bokštinio granuliavimo būdui atlikti, nes šio būdo metu drėgmė negali būti pašalinta palaipsniui.

Gaminant dideles karbamido granules pseudoverdančiojo sluoksnio būdu, galima išgarinti drėgmę iki tam tikro lygio pačiame granuliavimo įrenginyje. Tačiau tuo atveju, jei drėgmės kiekis viršija granuliavimo įrenginio išgarinimo pajėgumą, pavyzdžiui, jei vandeninis formaldehido tirpalas yra atskiestas labiau, nei tikėtasi, vandens kiekis karbamido ir formaldehido mišinyje turi būti sumažintas iki nustatyto lygio ar net žemiau dar prieš paduodant jį į granuliavimo įrenginį.

Kaip aprašyta aukščiau, vandeniniame formaldehido tirpale yra 30-37 masės % formaldehido, o likusią dalį sudaro vanduo. Naudojant tokį vandeninį formaldehido tirpalą, kurio koncentracija siekia 37 masės % ar daugiau, sumažėja vandeninio formaldehido tirpalo patvarumas ir iškrenta formaldehido polimero nuosėdos, kurios, savo ruožtu, apsunkina formaldehido padavimą nustatytu kiekiu.

Tuo tarpu tokiuose granuliavimo būduose, kurių mechanizmai neturi džiovintuvų, kaip, pavyzdžiui, padėklinis ar būgninis granuliavimo būdai, neleidžiama įmaišyti vandens. Tokiuose granuliavimo būduose negali būti panaudotas vandeninis formaldehido tirpalas, naudojamas, pavyzdžiui, bokštinio granuliavimo metu.

Šio išradimo tikslas yra surasti priemones, leidžiančias pašalinti drėgmę bokštinio granuliavimo metu ir koncentruoti atskiestą vandeninį formaldehido tirpalą, naudojamą, granuliuojant pseudoverdančiojo sluoksnio būdu, kuomet karbamidas yra granuliuojamas formaldehido pagalba.

Tokiu būdu, šis išradimas susijęs su granuliuoto karbamido paruošimo būdu iš pilamo ar purškiamo karbamido tirpalo lašų, besiskiriantis tuo, kad karbamido tirpalas perskiriamas į dvi dalis - karbamido tirpalą A ir karbamido tirpalą B, ir yra naudojamas karbamido tirpalas, paruoštas, sumaišius vandeninį formaldehido tirpalą su karbamido tirpalu A, koncentravus šį mišinį ir po to sumaišius jį su karbamido tirpalu B; besiskiriantis tuo, kad aukščiau minėtojo karbamido tirpalo A kiekis pridedamo į karbamido tirpalą formaldehido kiekio atžvilgiu reguliuojamas taip, kad karbamido/formaldehido molinis santykis siektų 0,5 ar daugiau; besiskiriantis tuo, kad tirpalo pH reikšmė yra išlaikoma 6,5 ar daugiau, aukščiau minėtąjį karbamido tirpalą A maišant su vandeniniu formaldehido tirpalu ir gautąjį mišinį koncentruojant.

Kitaip tariant, išradime atskleistas granuliuoto karbamido paruošimo būdas iš pilamo ar purškiamo karbamido tirpalo lašų, apimantis karbamido tirpalo perskyrimą į dvi dalis A ir B, dalies A sumaišymą su vandeniniu formaldehido tirpalu, mišinio koncentravimą ir koncentruotos A dalies sumaišymą su dalimi B bei A ir B mišinio granuliavimą.

Pageidautina, kad, maišant dalį A su vandeniniu formaldehido tirpalu, molinis santykis karbamido, esančio dalyje A, su formaldehidu siektų 0,5 ar daugiau.

Toliau išradimas bus paaiškintas detaliau su nuoroda į brėžinį, kuriame schematiškai pavaizduotas granuliuoto karbamido paruošimo procesas.

Fig. 1 yra schematinė diagrama, kurioje pavaizduotas granuliuoto karbamido paruošimo procesas pagal šį išradimą, kurio įgyvendinimui naudojamas granuliavimo įrenginys 5, veikiantis bokštinio granuliavimo ar pseudoverdančiojo sluoksnio būdais. Įrenginys susideda iš maišytuvo 1, kuriame vandeninis formaldehido tirpalas gali būti sumaišytas su karbamido tirpalu ir sumaišytasis tirpalas gali būti įkaitintas, garintuvo 2, skirto vandens, esančio iš maišytuvo 1 ateinančiame mišriajame tirpale, išgarinimui, ir vakuuminio kondensatoriaus 3, skirto išgarinto vandens kondensavimui.

Karbamido tirpalas prieš jam patenkant į granuliavimo įrenginį 5 perskiriamas į karbamido tirpalą A ir karbamido tirpalą B, ir, kaip bus aprašyta

vėliau, karbamido tirpalas B sumaišomas su grąžintu atgal ir paduotu linija 11 į granuliavimo įrenginį 5 karbamido tirpalu A.

Karbamido tirpalas A paduodamas į maišytuvą 1 linija 12. Į maišytuvą 1 linija 13 taip pat yra paduodamas vandeninis formaldehido tirpalas, o linija 14 - amoniakas. Maišytuve 1 karbamido tirpalas yra homogeniškai sumaišomas su formaldehidu, ir, jei būtina, įvykdoma karbamido reakcija su formaldehidu. Sąlygos šiai reakcijai vykti bus aprašytos vėliau. Gautasis karbamido tirpalo A ir formaldehido vandeninio tirpalo mišinys, koncentruotas garintuve 2, linija 16 yra grąžinamas atgal į liniją 11, sumaišomas su karbamido tirpalu B ir po to nukreipiamas į granuliavimo įrenginį 5.

Karbamido tirpalo A kiekis nustatomas tokiu būdu, kad pridedamo formaldehido kiekis sudarytų 0,3-0,6 masės % karbamido, paduodamo į granuliavimo įrenginį 5, o molinis santykis karbamido, esančio maišytuve 1, su jau minėtu formaldehidu sudarytų 0,5 ar daugiau. T.y., svorio santykis A/T tarp karbamido tirpalo A ir bendro karbamido kiekio T yra $2af$, kur "f" yra formaldehido kiekio/bendro karbamido kiekio svorio santykis, o "a" yra karbamido tirpalo A kiekio/formaldehido kiekio molinis santykis.

Esant moliniam santykiui mažiau nei 0,5, gali padidėti formaldehido/karbamido molinis santykis ir susiformuoti karbamido ir formaldehido polimeras.

Jei molinis santykis padidinamas daugiau nei reikalinga, pavyzdžiui, 5,0 ar daugiau, karbamido kiekis taip pat padidėja, ir kaitinamo karbamido/formaldehido mišinio reakcijos produktas iššaukia tokio šalutinio produkto, kaip biuretas, susidarymą. Dažniausiai karbamido tirpalo A kiekis yra labai mažas bendro karbamido kiekio atžvilgiu.

Karbamido tirpalas A ir formaldehidai žymiai padidina didelių karbamido granulių mechaninį atsparumą vien tik maišant ir koncentruojant (perskirti karbamido tirpalai gali būti įkaitinti ir paveikti reakcijos tuo metu, kai jie vėl sumaišomi ir persiunčiami į granuliavimo įrenginį 5). Tačiau, kaip bus aprašyta vėliau, pageidautina, kad reakcija būtų įvykdyta iš anksto ir nesukeliant

polimerizacijos (toliau karbamido tirpalo A ir formaldehido tirpalas ir jų reakcijos tirpalas yra vadinami mišriaisiais tirpalais).

Karbamidui reaguojant su formaldehidu, kuo žemesė yra mišriojo tirpalo pH reikšmė ir kuo aukštesnės temperatūros, tuo lengviau suformuojamas karbamido ir formaldehido polimeras. Siekiant išvengti šio polimero susiformavimo, pH reikšmę stengiamasi išlaikyti ties 6,5 ar aukščiau, paduodant amoniako dujas ar amoniako vandenį. pH, kurio rodiklis žemesnis nei 6,5, iššaukia karbamido ir formaldehido polimero susiformavimą ir padidina polimerizacijos greitį net ir tuo atveju, jei reakcijos temperatūra yra žema. Tuo būdu, polimeras yra suformuojamas prieš koncentraciją, ir koncentracija iš esmės tampa nebeįmanoma.

Tačiau pH, kurio reikšmė 9,5 ar daugiau, sulėtina reakcijos greitį ir padidina formaldehido, dar nureagavusio su karbamidu, kiekį. Be to, formaldehidas paverčiamas garais, jį kaitinant, todėl padidėja jo sąnaudos reakcijos metu. Taip pat padidėja ir sunaudoto amoniako kiekis, o amoniako kvapas mažina darbingumą, todėl pH reikšmė jokių būdu neturi viršyti 9,5.

Karbamido, formaldehido ir amoniako reakcija yra egzoterminė reakcija, ir mišraus tirpalo temperatūra pakeliama reakcijos šilumos dėka. Šiluma pašalinama šaldymo vandeniui. Šilumos pašalinimas, siekiant išlaikyti tinkamą temperatūrą, yra svarbus dėl to, kad neleidžia suformuoti polimero. T.y., reakcijos temperatūra yra palaikoma 40-100°C ribose, esant pH reikšmei 6,5 ar daugiau. Temperatūra, žemesnė nei 40°C, sulėtina reakcijos greitį, o temperatūra, viršijanti 100°C, suformuoja polimerą tam tikrais atvejais dar prieš koncentraciją.

Gautasis maišytuve 1 mišrusis tirpalas linija 15 yra paduodamas į garintuvą 2 koncentracijai. Į garintuvą 2 paduodama šiluma garų pavidalu, kuri yra būtina išgarinti ir pašalinti dalį vandens iš mišraus tirpalo. Darbinis slėgis valdomas vakuumu, kurio dydis nustatomas taip, kad tirpalo temperatūra nekiltų, jį kaitinant. Vakuumą sukuria vakuuminis siurblys 4, įrengtas už vakuuminio kondensatoriaus 3. Iš garintuvo 2 išėjęs garas yra nukreipiamas linija 17 į vakuuminį kondensatorių 3, kur jis atšaldomas, ir vanduo, kondensuotas tokiu būdu, pašalinamas iš sistemos.

Iš kitos pusės, koncentruotas iki nustatyto dydžio mišrusis tirpalas yra grąžinamas linija 16 atgal į karbamido tirpalą ir sumaišomas su karbamido tirpalu B. Po to jis nukreipiamas į granuliavimo įrenginį 5 granuliuotam karbamidui paruošti.

Šiame išradime dalis karbamido tirpalo dar prieš granuliavimo įrenginį yra atskirta kaip karbamido tirpalas A ir sumaišyta su vandeniniu formaldehido tirpalu. Po to mišrusis tirpalas yra koncentruojamas ir vėl panaudojamas granuliuotam karbamidui ruošti kartu su likusiu karbamido tirpalu B. Tuo būdu, granuliuotas karbamidas gali būti paruoštas, nedidinant drėgmės kiekio produkte. Atskirtajame karbamido tirpale A karbamido/formaldehido molinis santykis siekia 0,5 ir daugiau, todėl kaitinimu sukelta polimerizacija ir koncentracija yra valdomi. Kadangi karbamido tirpalo A reakcija su formaldehidu vykdoma esant pH reikšmei 6,5 ar daugiau, polimerizacija yra nuslopinta.

Kaip minėta, dalis karbamido tirpalo dar prieš granuliavimo įrenginį yra atskirta kaip karbamido tirpalas A. Į jį, ruošiant granuliuotą karbamidą, yra pridėjama formaldehido ir gautasis mišinys yra vėl koncentruojamas ir sumaišomas su likusia karbamido tirpalo dalimi B. Tuo būdu, atskiestas vandeninis formaldehido tirpalas gali būti panaudotas kaip formaldehido šaltinis.

Molinis karbamido/formaldehido santykis atskirtajame karbamido tirpale A yra 0,5 ar daugiau, todėl polimerizacija šildymo ir koncentravimo metu yra labai silpna.

Karbamido tirpalo A reakcija su formaldehidu vykdoma, esant pH reikšmei 6,5 ar daugiau, todėl yra įmanoma atlikti koncentraciją ir neleisti tuo pat metu polimerizuotis karbamidui su formaldehidu.

Be to, gali būti šildoma tik nežymi dalis viso karbamido, todėl galima nekreipti dėmesio į tokio šalutinio produkto, kaip biuretas, susiformavimą.

Pavyzdžiai

Toliau išradimas bus aprašytas detaliau su nuoroda į pavyzdžius.

1 Pavyzdys

Tam, kad būtų pagaminta 41,667 kg/val karbamido, karbamido tirpalas A (t.y. 417 kg/val) buvo atskirtas iš bendro karbamido tirpalo ir nukreiptas į granuliavimo įrenginį 5 (pseudoverdančiojo sluoksnio granuliatorių, aprašytą JP-B-

4-63729) ir linija 12 į maišytuvą 1. Be to, vandeninis formaldehido tirpalas - formalinas - (694 kg/val), turintis 30 masės % formaldehido, buvo nukreiptas linija 13 į maišytuvą 1, ir santykis karbamido su formalinu sudarė 1. Linija 14 buvo paduotas amoniakas (10 kg/val), todėl pH reikšmė maišytuve 1 buvo apie 8 ir karbamidas sureagavo su formaldehidu. Susidariusi maišytuve 1 šiluma buvo pašalinta šaldymo vandeniu ir mišriojo tirpalo temperatūra išlaikyta ties 70-75°C.

Mišrusis tirpalas buvo nukreiptas į garintuvą 2 ir koncentruotas iki 75%, esant slėgiui 150 mm Hg ir 80°C temperatūrai. Koncentracija buvo atlikta, kaitinant garais, kurių kiekis sudarė apie 310 kg/val. Vandens, pašalinto iš mišriojo tirpalo garų pavidalu, kiekis sudarė 264 kg/val, jis buvo atšaldytas, kondensuotas ir atstatytas vakuuminiame kondensatoriuje 3. Tokiu būdu gautas koncentruotas karbamido/formaldehido mišrusis tirpalas buvo nukreiptas linija 16 į granuliavimo įrenginį 5, prieš tai jį sumaišius su likusiu karbamido tirpalu B. Gautasis karbamido tirpalas, turintis apie 0,5 masės % formaldehido, buvo panaudotas granuliuotam karbamidui ruošti granuliavimo įrenginyje 5.

Gautasis granuliuotas karbamidas buvo džiovinamas toliau granuliavimo įrenginyje 5, ir taip buvo gautas galutinis granuliuotas karbamidas, turintis 0,2 masės % vandens. Šis produktas pasižymėjo dideliu mechaniniu atsparumu ir atsparumu, jį transportuojant. Pavyzdžiui, produkto atsparumas trupinimui sudarė 25-35 N/2,7 mm.

1 Palyginamasis Pavyzdys

Maišytuvą 1 veikė tuo pačiu būdu, kaip ir 1 Pavyzdyje, išskyrus tai, kad amoniako, maišomo su karbamido tirpalu A, kiekis buvo sumažintas nuo 10 kg/val iki 2 kg/val. Pradžioje pH reikšmė siekė 8, bet maišytuvo išėjime ji buvo sumažinta iki 6, todėl susiformavo polimeras, kurio dėka tolesnė operacijos eiga tapo neįmanoma.

2 Pavyzdys

Buvo pakartota ta pati procedūra, kaip ir aprašytoji 1 Pavyzdyje, išskyrus tai, kad absoliutus slėgis garintuve 2 buvo sumažintas iki 120 mm Hg ir mišrusis tirpalas sukongcentruotas iki 80%.

Iš tokiu būdu gautojo karbamido tirpalo įprastu būdu buvo paruoštos karbamido granulės, kuriose buvo 0,3 masės % vandens. Šio produkto mechaninis atsparumas siekė 10-15 N/1,7 mm.

IŠRADIMO APIBRĖŽTIS

1. Granuliuoto karbamido paruošimo būdas iš pilamo ar purškiamo karbamido tirpalo lašų, besiskiriantis tuo, kad perskiria karbamido tirpalą į dvi dalis A ir B, sumaišo dalį A su vandeniniu formaldehido tirpalu, koncentruoja mišinį, sumaišo koncentruotą dalį A su dalimi B ir po to granuliuoja A ir B mišinį.
2. Būdas pagal 1 punktą, besiskiriantis tuo, kad sumaišo dalį A su vandeniniu formaldehido tirpalu, esant moliniam karbamido santykiui su formaldehidu 0,5 ar daugiau.
3. Būdas pagal 1 punktą, besiskiriantis tuo, kad sumaišo dalį A su vandeniniu formaldehido tirpalu ir koncentruoja mišinį, esant pH reikšmei 6,5 ar daugiau.

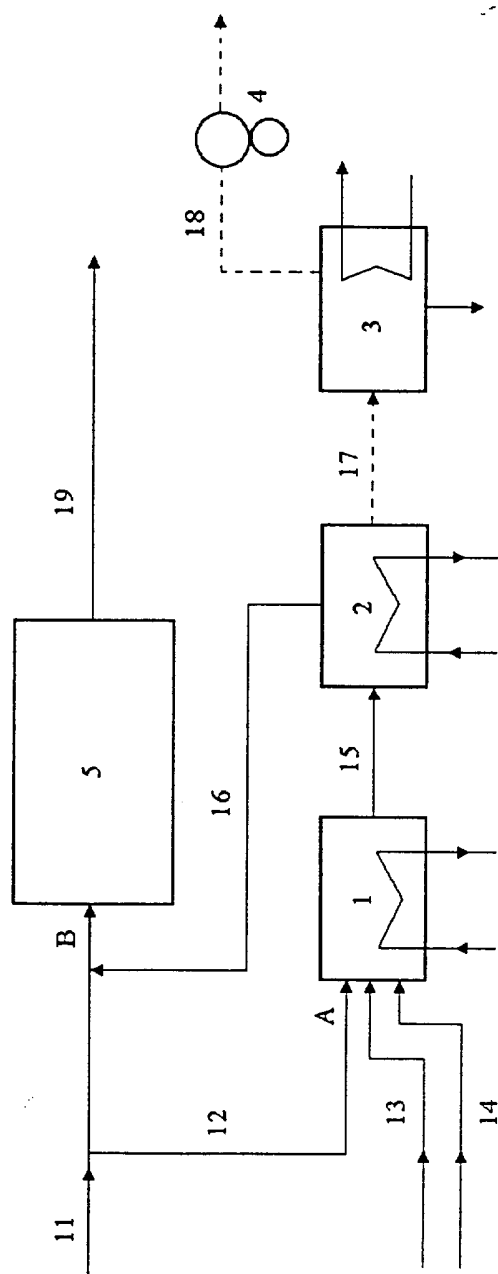


Fig.1