

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS

PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 963559 A7**

(12) **JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE
PUBLIC**

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application **963559**

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification (IPC⁶)
C01C 3/18

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **02.03.1995**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **10.09.1996**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **10.09.1996**

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date **13.06.2019**

(86) Kansainvälinen hakemus - **02.03.1995 PCT/EP1995/000771**
Internationell ansökan - International
application

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet - Priority

11.03.1994 DE 4408271

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 •SKW Trostberg Akteingesellschaft, Dr.-Albert-Frank-Strasse 32 83308 Trostberg, Germany, SAKSA, (DE)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 •Weber, Günter, Germany, SAKSA, (DE)

2 •Graefe, Jürgen, Germany, SAKSA, (DE)

3 •Klima, Hubertus, Germany, SAKSA, (DE)

4 •Wolferstetter, Johann, Germany, SAKSA, (DE)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Berggren Oy Ab, Antinkatu 3 C, 00100 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

Menetelmä kalsiumsyanamidin valmistamiseksi ureasta

Förfarande för framställning av kalciumcyanamid från urea

Menetelmä kalsiumsyanamidin valmistamiseksi ureasta - För-
farande för framställning av kalciumcyanamid från urea

- 5 Keksintö kohdistuu menetelmään kalsiumsyanamidin (kalkki-
typen) valmistamiseksi ureasta ja happipitoisesta kalsium-
yhdisteestä.

10 Tähän mennessä kalkkitypen suurimittainen tekninen valmistus
on tapahtunut atsotoimalla kalsiumkarbidi. Sen vaihtoehtona
tunnetaan menetelmiä, jotka perustuvat urean reagoittamiseen
kalsiumpitoisten yhdisteiden kanssa. Niinpä SU-patenttijul-
kaisusta 812 713 tunnetaan kaksivaiheinen menetelmä, jossa
urea reagoitetaan ensin kalsiumoksidin tai kalsiumoksidi-
15 hydraatin kanssa korotetussa lämpötilassa ja sitten muodos-
tunut välituote temperoidaan. Tämän menetelmän haittana on
välissä muodostuneen välituotteen monimutkainen puhdistami-
nen.

20 Oleellisesti yksinkertaisemmalle näyttää SU-patenttijulkai-
sun 1 333 638 mukainen menetelmä, jossa kalsiumoksidin tai
kalsiumhydroksidin reaktio urean kanssa suoritetaan 130-220
°C:ssa inertissä orgaanisessa väliaineessa ja sitten reak-
tiomassa kuumennetaan 700-900 °C:ssa. Tämän menetelmän
25 avulla saadaan noin 80-90 %:n kalsiumsyanamidisaantoja, jol-
loin syanamidi-typen pitoisuus on 28-32 % N.

30 Suunnilleen vertailtavissa olevia saantoja saadaan ranska-
laisen patenttihakemuksen 2 640 610 mukaisella menetelmällä,
jonka mukaan 1 mooli kalsiumkarbonaattia reagoitetaan 2
moolin ureaa kanssa lämpötilassa 135-200 °C ja sitten reak-
tioseos alistetaan edelleen lämpökäsittelyyn 300-500 °C:ssa.

35 Kaikki nämä mainitut menetelmät ovat teknisessä mittakaa-
vassa hyvin vaikeita tai ylipäänsä mahdottomia suorittaa,
koska tarvitaan osittain hyvin monimutkaisia käsittelyvai-
heita, jotka ovat menetelmien taloudellisuuden suhteen erit-
tään ongelmallisia.

Näin ollen keksinnön tehtävänä on saada aikaan menetelmä kalsiumsyanamidin valmistamiseksi reagoittamalla ureaa ja happipitoista kalsiumyhdistettä vähintään kahdessa vaiheessa, jossa menetelmässä ei ole mainittuja tekniikan tason mukaisia haittoja vaan joka tuottaa teknisesti yksinkertaisella tavalla suuria kalsiumsyanamidin saantoja. Tämä tehtävä ratkaistaan keksinnön mukaisesti siten, että

a) ensimmäisessä reaktiovaiheessa reaktiokomponenttien annetaan reagoida tiivistyksen ja/tai kierrätyksen alaisena tai saattamalla ne kuumalle pinnalle lämpötiloissa 120-500 °C kiintoaineen muodostumiseen saakka, ja

b) muodostunut kiinteä reaktioseos kalsinoidaan sitten lämpötiloissa 600-900 °C.

Yllättäen on osoittautunut, että keksinnön mukaisesti saadaan suuria kalsiumsyanamidin saantoja ilman, että tarvitaan reaktiotuotteen monimutkaista käsittelyä ensimmäisen tai toisen vaiheen jälkeen. Sitä paitsi keksinnön mukaisella menetelmällä saavutetaan korkeita tuottoja vähäisen reaktion keston takia, mikä ei samaten ollut ennustettavissa.

Keksinnön mukainen menetelmä käsittää vähintään kaksi reaktiovaihetta. Ensimmäisessä reaktiovaiheessa reagoitetaan urea ja happipitoinen kalsiumyhdiste keskenään lämpötiloissa 120-500 °C, edullisesti 150-400 °C. Happipitoisena kalsiumyhdisteenä tulevat tällöin kyseeseen ensisijaisesti poltettu kalkki (kalsiumoksidi (CaO)), kalsiumhydroksidi (Ca(OH)_2) tai kalsiumkarbonaatti (CaCO_3) samoin kuin kalsiumalkoholaattit. Kalsiumyhdisteen hiukkaskoko on edullisesti 0,1-1,0 mm. Edullisen suoritusmuodon mukaisesti kalsiumkarbonaattia käytetään saostetussa muodossa, jonka hiukkaskoko on 1-200 μm ja jonka reaktiivisuus on tämän hienojakoisuuden takia erityisen selvä. Keksinnön puitteissa on tällöin mahdollista käyttää saostettua kalsiumkarbonaattia puhdistamattomassa muodossa, jolloin se saostuu esimerkiksi kalkkitypen edelleen käsittelyvaiheessa syanamidiksi tai tioureaksi eikä useimmiten hyödyttömäksi sivutuotteeksi. Happipitoisen kal-

siumyhdisteen ja urean välinen moolisuhde voi vaihdella laajalla alueella, mutta kuitenkin on osoittautunut edulliseksi, että tämä moolisuhde säädetään 1:1-1:4:ksi.

- 5 Keksinnölle on olennaista, että reaktiokomponenttien annetaan reagoida ensimmäisessä reaktiovaiheessa tiivistyksen tai/ja kierrätyksen alaisena tai saattamalla ne kuumalle pinnalle. Reaktiokomponenttien tiivistys tai kierrättäminen toteutetaan edullisesti siten, että reaktio suoritetaan
- 10 suulakepuristimessa, vaivaimessa tai pyörivässä uunissa, jolloin happipitoinen kalsiumyhdiste ja urea saatetaan edullisesti seokseksi kulloinkin käytetyssä reaktorissa. Suulakepuristimena ja vaivaimena tulevat kysymykseen teknisesti tavanomaiset laitteet, kuten esim. kierukkasuulakepuristin,
- 15 joka on esimerkiksi yksi- tai monikierukkasuulakepuristimen muodossa, tai vaivain, joka on yksi-, kaksi- tai moniaaltosekoittimen muodossa. Näissä vaivaimissa tai suulakepuristimissa reaktioseos tiivistetään, homogenisoidaan ja kuljetaan samanaikaisesti. Lisäksi tällä tavalla estetään se,
- 20 että reaktorissa tapahtuu siirtymiä, kiinnitarttumisia jne.

Reaktiokomponenttien tiivistämisen tai/ja kierrättämisen asemasta voidaan reaktiokomponentit viedä ensimmäisessä reaktiovaiheessa kuumalle pinnalle, jota pidetään edullisesti

25 sesti liikkeessä. Teknisesti tällaiset menetelmämuunnelmat voidaan toteuttaa valssi- tai nauhakuivainten avulla, joille reaktiokomponentit viedään. Reaktion päättymisen jälkeen voidaan sitten kiinteä reaktiotuote poistaa mekaanisesti esim. kaavinten, raaputtimien jne. avulla kuumasta laitepinnasta. Ensimmäistä reaktiovaihetta jatketaan siksi kunnes

30 esiintyy kiintoaineen muodostumista tai ammoniakkin kehittyminen päättyy. Tämä tapahtuu yleensä reaktiolämpötilasta riippuen 0,25-2 tunnin kuluttua. Ensimmäistä reaktiovaihetta a) suoritetaan edullisesti jatkuvasti.

35

Edullisen suoritusmuodon mukaisesti muutetaan reaktiokomponentit ennen ensimmäisen reaktiovaiheen suorittamista kokonaan tai osittain sulaan muotoon. Tämä tapahtuu tarkoituksen mukaisesti kuumentamalla reaktiokomponentit lämpötilaan

130-250 °C, jolloin reaktioseos sulaa vähintään osittain ja haluttu reaktio lähtee käyntiin. Tämä lähtötuotteiden sulareaktio suoritetaan edullisesti kuumennetussa putki-reaktorissa tai sekoituskattilassa. Viipymäaika näissä su-

5 la-aggregaateissa on normaalisti koosta riippuen 5-30 minuuttia. Näillä reaktiokomponenttien esikäsittelyillä mahdollistetaan erityisen nopea ja täydellinen muuttuminen toivotuksi reaktiotuotteeksi. Ammoniakki, jota muodostuu näiden esikäsittelyvaiheiden aikana sekä ensimmäisessä reaktio-

10 vaiheessa, voidaan ottaa talteen ja käyttää uudelleen käytännössä kvantitatiivisesti.

Toisessa reaktiovaiheessa kalsinoidaan ensimmäisessä reaktiovaiheessa saatu reaktioseos sitten ilman lisäkäsittelyä tai puhdistamisesta lämpötilassa 600-900 °C. Tämä muuttaminen voidaan suorittaa tavanomaisissa laitteissa, kuten esim. kiertouunissa, seisotusuunissa tai leijukerroksessa, jolloinen jatkuva suorittaminen on edullista. Jos tämä toinen reaktiovaihe suoritetaan kiertouunissa, suositellaan, että

20 materiaalin hienontamisen ja paremman lämmönsiirron takia kalsinointi suoritetaan inertistä materiaalista, kuten esim. posliinista tai teräksestä, olevien jauhatuselementtien läsnäollessa, joiden halkaisija on edullisesti 1-100 mm. Ei-toivottujen sivureaktioiden, jotka voivat johtaa merkittävi-

25 ien saantohäviöihin, välttämiseksi suoritetaan toinen reaktiovaihe edullisesti sulkemalla pois happi ja vesi. Kalsinointi suoritetaan sen takia erityisen edullisesti inertissä kaasuilmakehässä, esim. typen alaisena, tai sulkemalla ilma pois reaktiosavukaasujen alaisena.

30 Toinen reaktiovaihe, joka päättyy samaten yleensä 0,25-2 tunnin kuluttua, tuottaa kalsiumsyanamidia hyvin puhtaana ja suurina saantoina. Kalsiumsyanamidin saannot ovat jopa 97 % ja sen syanamidi-typpipitoisuus on korkeintaan 34 %. Näiden

35 hyvien saantojen sekä reaktion teknisesti yksinkertaisen suorittamisen takia sopii keksinnön mukainen menetelmä erityisen hyvin tekniseen mittakaavaan.

Seuraavat esimerkit valaisevat keksintöä lähemmin.

EsimerkitEsimerkki 1

- 500 g ureaa ja kulloistakin moolisuhdetta vastaava määrä 186 vast. 155 g) kalsiumoksidia (osaskoko < 500 μm) sulatettiin putkireaktorissa 150 °C:ssa (viipymäaika 7 minuuttia) ja sitten ne vietiin pyörivään valssikuivaimeen, joka oli kuumennettu erilaisiin lämpötiloihin, jotka on esitetty taulukossa 1. Syntynyt kiinteä reaktiotuote raavittiin irti 10 minuutin viipymäajan jälkeen kaapimien avulla ja kalsinoitiin sitten kiertouunissa typpi-ilmakehässä lämpötilassa 750 °C 1 tunti. Tulokset esitetään taulukossa 1:

Taulukko 1

	Moolisuhde	V a l s s i - kuivaimeen lämpötila	Kalsiumsy- anidin saan- to (g)	N-pitoisuus (paino-%)
15	CaO/urea			
	a) 1:2,5		232	30,6
		380 °C	247	30,1
	b) 1:3,0	520 °C	212	34,1
20		300 °C	210	33,8
		280 °C		

Esimerkki 2

- 500 g ureaa ja kulloistakin moolisuhdetta vastaava määrä (233 vast. 186 g) saostettua kalkkia (osaskoko < 200 μm) sulatettiin putkireaktorissa 150 °C:ssa (viipymäaika 12 minuuttia) ja sitten niitä reagoitettiin kiertouunissa 350 °C:ssa 1 tunnin ajan posliinikuulien läsnäollessa.
- 30 Ensimmäisen reaktiovaiheen loputtua reaktiotuotetta kalsinoidaan seisotusuunissa 750 °C:ssa 1 tunnin ajan. Tulokset esitetään taulukossa 2:

Taulukko 2

	Moolisuhde $\text{CaCO}_3/-$ urea	Kalsiumsyanidin saanto (g)	N-pitoisuus (paino-%)
	a) 1:2	281	29,5
5	b) 1:3	290	30,1

Esimerkki 3

- 73 kg/h ureaa ja 27 kg/h CaO sulatetaan sekoituskattilassa noin 160 °C:ssa (viipymäaika noin 10 minuuttia) ja sulaa
- 10 kierrätetään perään kytketyssä kuumennetussa vaivaimessa jatkuvasti ja tiivistetään. Lämpötila vaivaimen sisääntu-
lossa on noin 235 °C, tuotteen uloslähdössä noin 275 °C. 1400 kg:n reaktioseoksen panoksella saadaan 884 kg tuotetta, joka muutetaan kalsinoimalla 750 °C:ssa (20 minuuttia)
- 15 kiertouunissa sulkemalla ilma pois kalkkitypeksi, jonka N-pitoisuus on 30,0 paino-%. Tulokset esitetään taulukossa 3.

Taulukko 3

	Moolisuhde CaO/urea	Kalsiumsyanidin saanto	N-pitoisuus (paino-%)
20	1:2,5	36,0 kg/h	30,0

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä kalsiumsyanamidin valmistamiseksi reagoittamalla urea happipitoisen kalsiumyhdisteen kanssa kuumentamisen alaisena, t u n n e t t u siitä, että reagoittamisen suoritetaan kahdessa vaiheessa, jolloin

a) ensimmäisessä reaktiovaiheessa reaktiokomponenttien annetaan reagoida tiivistyksen ja/tai kierrätyksen alaisena tai saattamalla komponentit kuumalle pinnalle lämpötiloissa 120-500 °C kiintoaineen muodostumiseen saakka, ja

b) muodostunut kiinteä reaktioseos kalsinoidaan sitten toisessa vaiheessa lämpötiloissa 600-900 °C.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että happipitoinen kalsiumyhdiste on poltettu kalkki tai/ja kalsiumhydroksidi tai/ja kalsiumkarbonaatti.

3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että happipitoisena kalsiumyhdisteenä käytetään saostettua kalsiumkarbonaattia.

4. Patenttivaatimuksen 3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että saostettua kalsiumkarbonaattia käytetään puhdistamattomassa muodossa.

5. Jonkin patenttivaatimuksista 1-4 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että happipitoisen kalsiumyhdisteen moolisuhde ureaan on 1:1-1:4.

6. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että ensimmäinen reaktiovaihe suoritetaan suulakepuristimessa.

7. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että ensimmäinen reaktiovaihe suoritetaan vaivaimessa.

8. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että reaktiokomponentit viedään ensimmäisessä reaktiovaiheessa kuumalle pinnalle ja muodostunut kiintoaine poistetaan sitten pinnalta mekaanisesti.

5

9. Patenttivaatimuksen 8 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että reaktiokomponentit viedään valssitai nauhakuivaimeen.

10 10. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että ensimmäistä reaktiovaihetta a) suoritetaan jatkuvasti.

15 11. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että reaktiokomponentit muutetaan ennen ensimmäisen reaktiovaiheen suorittamista kuumentamalla lämpötiloihin 130-250 °C kokonaan tai osittain sulaan muotoon.

20 12. Patenttivaatimuksen 11 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että reaktiokomponenttien sulattaminen tapahtuu kuumennetussa putkireaktorissa, erityisesti kuumennetussa siirtokierukassa tai sekoituskattilassa.

25 13. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että ensimmäisessä reaktiovaiheessa muodostunut ammoniakki otetaan talteen ja käytetään uudelleen.

30 14. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että toinen reaktiovaihe suoritetaan kiertouunissa.

35 15. Patenttivaatimuksen 14 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kalsinointi suoritetaan kiertouunissa inertistä materiaalista olevien kuulien läsnäollessa.

16. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että toinen reaktiovaihe suoritetaan seisotusuunissa.

5 17. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että toinen reaktiovaihe suoritetaan leijukerrosreaktorissa.

10 18. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että toinen reaktiovaihe suoritetaan sulkemalla pois happi ja vesi.

15 19. Patenttivaatimuksen 18 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että toinen reaktiovaihe suoritetaan inertissä kaasuatmosfäärissä.

20. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että toista reaktiovaihetta b) suoritetaan jatkuvasti.