[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl[7]
C05C 9/02

[12]发明专利说明书

[21] ZL 专利号 96196606.8

[45]授权公告日 2002 年 8 月 7 日

[11]授权公告号 CN 1088690C

[22]申请日 1996.7.26
[21]申请号 96196606.8
[30]优先权
[32]1995.7.28 [33]FI [31]953613
[86]国际申请 PCT/FI96/00424 1996.7.26
[87]国际公布 WO97/05084 英 1997.2.13
[85]进入国家阶段日期 1998.2.27
[73]专利权人 凯米拉农业公司
地址 芬兰赫尔辛基
[72]发明人 J·鲁塔拉
[56]参考文献

DE2536545A1	1976.11.4	C05C9/02
US3227543A		1966.1.4 _
US3759687A	1973.9.18	C05C9/00

审查员 靖 瑞

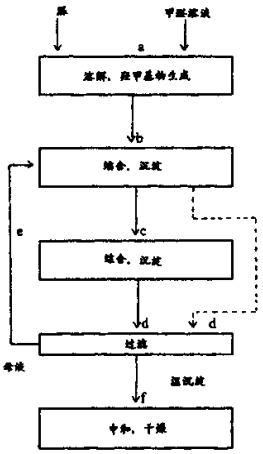
[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所
代理人 陈季壮

权利要求书 2 页 说明书 9 页 附图页数 1 页

[54]发明名称 低聚亚甲脲的制备方法

[57]摘要

用作肥料的低聚亚甲脲产物可用以下几步更有效地制备:a)将至少 脲和甲醛水溶液按脲与甲醛的总摩尔为 1:1 至 2:1 送入这样一反应 器,它的停留时间为至少 0.5 小时,温度保持在 40 至 95℃范围内,pH 值保持在 6.5 至 11 范围内,以便生成羟甲基脲组合物;b)将羟甲基脲组 合物送入第二反应器,它的温度保持在 5 至 35℃范围内,pH 值保持在 1.8 至 3.5 范围内,以便生成第一低聚亚甲脲浆液,以及任选地,c)将羟 甲基脲或第一低聚亚甲脲浆液送入第三反应器,它的温度保持在 5 至 35℃范围内,pH 值保持在 1.8 至 3.5 范围内,以便生成第二低聚亚甲脲浆 液;d)将选自第一和第二低聚亚甲脲浆液的低聚亚甲脲浆液送入过滤 器,过滤得到低聚亚甲脲沉淀和滤液;e)将滤液循环到选自第二和第三 反应器的反应器;以及 f)中和和干燥低聚亚甲脲沉淀,并作为所述的低 聚亚甲脲产物回收它。



ISSN1008-4274

权 利 要 求 书

1.一种通过脲和甲醛几步反应来制备用作肥料的低聚亚甲脲产物的方法，其特征在于它包括以下步骤:

a)将至少脲和甲醛水溶液以脲与甲醛的总摩尔比为 1: 1 至 2: 1 送入第一反应器中，该反应器的停留时间为 0.5－6 小时，温度保持在 40 至 95℃范围内以及 pH 值保持在 6.5 至 11 范围内，以便生成羟甲基脲组合物，

b)将羟甲基脲组合物送入第二反应器，它的温度保持在 5 至 35℃范围内，pH 值保持在 1.8 至 3.5 范围内，以便生成第一低聚亚甲脲浆液，以及任选地

c)将羟甲基脲或第一低聚亚甲脲浆液送入第三反应器，它的温度保持在 5 至 35℃范围内，pH 值保持在 1.8 至 3.5 范围内，以便生成第二低聚亚甲脲浆液，

d)将选自第一和第二低聚亚甲脲浆液的低聚亚甲脲浆液送入过滤器，过滤得到低聚亚甲脲沉淀和滤液，

e)将滤液循环到选自第二和第三反应器的反应器，以及

f)中和和干燥低聚亚甲脲沉淀，并作为所述的低聚亚甲脲产物回收它。

2.根据权利要求 1 的方法，其特征在于，在步骤 a)中，将脲和甲醛送入第一反应器，以致按纯的甲醛和脲计算，其脲、甲醛和它们的任何反应产物在水中的总浓度在 600 至 900 克/千克范围内。

3.根据权利要求 1 或 2 的方法，其特征在于，按这样的比例，在步骤 b)中，将所述的羟甲基脲送入第二反应器；在步骤 c)中，将所述的第一低聚亚甲脲浆液送入第三反应器；在步骤 e)中，将滤液循环到选自第二和第三反应器的反应器中，以致按纯甲醛和脲计算，脲、甲醛和它们的任何反应产物在反应器中的总浓度在 350 至 600 克/千克范围内。

4.根据权利要求 3 的方法，其特征在于，循环的滤液与从第一反应器取出的羟甲基脲组合物的重量比在 1.2 至 2.4 范围内。

5.根据上述权利要求 1 或 2 的方法，其特征在于，它为连续法。

6.根据上述权利要求 1 或 2 的方法，其特征在于，在步骤 a)中，以

下的参数相互独立地为:

- 在该步骤中脲与甲醛的总摩尔比在 1.2: 1 至 1.9: 1 范围内,
- 在第一反应器中的停留时间在 1 至 3.5 小时范围内,
- 温度保持在 50 至 60℃范围内,
- pH 值保持在 7 至 10 范围内。

7.根据上述权利要求 1 或 2 的方法,其特征在于,在步骤 a)中,用碱选自氢氧化钠、氨、磷酸三钠、三聚磷酸钠或焦磷酸钠以及对应的钾盐使第一反应器的 pH 值保持在 6.5 至 11 范围内。

8.根据上述权利要求 1 或 2 的方法,其特征在于,在步骤 b)和/或 c)中,以下的参数相互独立地为:

- 第二和/或第三反应器中的停留时间在 10 至 90 分钟范围内,
- 温度保持在 10 至 25℃范围内,
- pH 值保持在 2.1 至 3.0 范围内。

9.根据上述权利要求 1 或 2 的方法,其特征在于,在步骤 b)和/或 c)中,用选自硫酸或磷酸的无机酸以及柠檬酸、酒石酸、富马酸或醋酸的有机酸的酸,将第二和/或第三反应器的 pH 值保持在 1.8 至 3.5 范围内。

10.根据上述权利要求 1 或 2 的方法,其特征在于,在步骤 e)中,将滤液通过中间罐循环到选自第二或第三反应器的反应器中。

11.根据上述权利要求 1 或 2 的方法,其特征在于,在步骤 a)中,将甲醛和水按以下所选的形式送入第一反应器:

- 甲醛水溶液,
- 与少量脲反应的甲醛水溶液,其中水已蒸发以浓缩该溶液。

12.根据上述权利要求 11 的方法,其特征在于,甲醛水溶液是浓缩的甲醛水溶液。

13.根据上述权利要求 12 的方法,其特征在于,所述浓缩的甲醛水溶液是加热的 45-55% 甲醛水溶液。

说　　明　　书

低聚亚甲脲的制备方法

本发明涉及一种通过脲和甲醛经几步反应来制备用作肥料的低聚亚甲脲产物的方法。

低聚亚甲脲是脲和甲醛的反应产物，也称为脲甲醛。低聚亚甲脲例如用作缓释肥料，或单独使用或与其他肥料混合使用。有不同分子链长的低聚亚甲脲在土壤中以不同的速率分解。低聚亚甲脲的各种性质在化学上还用所谓的活性指数分析方法（官方的AOAC分析法）来评定，所述的活性指数按下式确定:

$$AI = (CWIN - HWIN) \cdot 100/CWIN$$

式中，CWIN表示冷水不溶的氮，而HWIN为热水不溶氮。

这一活性指数单独不足以表征低聚亚甲脲组合物，因为活性指数AI是相对可变的。就肥料的活性而言，各组分的绝对数量是很重要的。迄今已知，HWIN部分以极慢的速率矿物化，因此适用于在很长的时期给植物施肥。CWSN部分（$= N_{tot} - CWIN$）可相当迅速地矿物化。主要部分（CWIN－HWIN）最适合用于各种用途，经常希望这一部分的含量最多。

制备低聚亚甲脲组合物的方法可分为两个主要类型。

在浓溶液法中，将由脲和甲醛制成的浓溶液酸化，以致脲和甲醛缩合成固体产物。该法的优点是，不需要处理相对于产物数量来说大量的液体；但是，该法的缺点是难以中和所得到的固体产物滤饼，因此很难得到有均匀pH值的商业产品。此外，该法很难控制，以便使产品达到适宜的溶解性。

在稀溶液法中，将相对于产物数量来说，大量的脲和甲醛的水溶液混合。在酸性pH值下缩合反应生成的颗粒被中和，随后用过滤和/或离心分离的方法将产物从水相中分离出来。滤液在过程中循环、产物滤饼经干燥制成肥料。虽然稀溶液法可很好地中和，但它仍有需要处理大量

水的缺点。

制备低聚亚甲脲产物的方法也可分成一步法和两步法。

在一步法中，含有脲和甲醛的水溶液迅速酸化，得到固态的缩合产物。这一方法在 DE 2422238 中作为例证说明，其中在严格确定的条件下将甲醛溶液缓慢地加到脲水溶液中。另一种一步法在 US 4173582 中公开，其中脲与福尔马林（甲醛水溶液）接触，将生成的溶液酸化，以便得到固体缩合产物，过滤出生成的产物滤饼，随后将滤液返回脲溶解容器中。

在两步法中，首先将脲和甲醛的水溶液的 pH 值升至碱性状态，以便得到羟甲基脲产物。此后，将反应产物酸化，使羟甲基脲产物缩合成低聚亚甲脲固体产物。这一方法在 DE 3639 581 中公开，其中脲与甲醛在水溶液中反应，用多磷酸的盐将溶液的 pH 值升至碱性状态。通过将酸加到反应混合物中，使如此生成的羟甲基脲产物缩合。将反应产物充分干燥。

上述参考文献不能满意地解决由过滤困难以及需要处理大量水所引起的问题。对于这些参考文献，只有通过使用相对于产物数量来说相当大量的水来达到有效地过滤仍是正确的。

因此，本发明的目的是提供一种制备用作肥料的低聚亚甲脲产物的方法，相对于产物产量来说，该法使用最少量的液体。此外，该法旨在得到有最佳高质量以及特别是有效过滤的产物。这些目标现在已用这样一种新方法来达到，该法主要用以下步骤来表征:

a)将脲与甲醛的总摩尔比为 1： 1 至 2： 1 的脲和甲醛水溶液送入第一反应器；该反应器的停留时间为至少 0.5 小时，温度保持在 40 至 95 ℃范围内以及 pH 值保持在 6.5 至 11 范围内，以便得到羟甲基脲组合物；

b)将羟甲基脲组合物送入第二反应器；该反应器的温度保持在 5 至 35 ℃范围内， pH 值保持在 1.8 至 3.5 范围内，以便得到第一低聚亚甲脲浆液，或任选地；

c)将羟甲基脲组合物或第一低聚亚甲脲浆液送入第三反应器；该反应器的温度保持在 5 至 35 ℃， pH 值保持在 1.8 至 3.5 范围内，以便得到第二低聚亚甲脲浆液；

d)将选自第一或第二低聚亚甲脲浆液的一种低聚亚甲脲浆液送入过滤器；并将它过滤，得到低聚亚甲脲滤饼和滤液；

e)将滤液循环到选自第二或第三反应器的一个反应器；以及

f)中和和干燥低聚亚甲脲沉淀，并作为所述的低聚亚甲脲产物回收它。

参考附图来说明本发明方法的各步骤。

例如，已发现将过滤器得到的滤液循环到缩合反应器而不是脲溶解容器使以下操作可能实现：

1.使脲在第一反应器中溶解，在甲醛中得到浓溶液，

2.使脲在溶解步骤中反应相当长的时间，这样就使顺序缩合反应更快和更完全，从而减少了第二反应器或任选地第二和第三反应器所需的体积，得到一种易于控制的更加灵活的方法，

3.通过滤液的循环速率来影响过程的效率，以致提高循环速率使过滤的液体增加并改进了过滤结果，而又没有大量的水，

4.即使用间歇操作也能得到浓溶液。

因此，在本发明方法的步骤a)中，将脲和甲醛水溶液按脲与甲醛的总摩尔比为1：1至2：1送入第一反应器。当需要时，可将水送入第一反应器。然后优选将脲和甲醛按这样的数量送入反应器，以致按纯的甲醛和脲计算，脲、甲醛和它们的任何反应产物在水中的总浓度在600至900克/千克、最优选700至800克/千克范围内。这一浓度对应于约70至80％溶液。显然，脲和甲醛之间的迅速反应可在这样的浓溶液中发生。

正如上述，在第一反应器中的停留时间，即步骤a)的停留时间为至少0.5小时，意味着在间歇法中，各反应物在第一反应器中停留这一时间；而在连续法中，各反应物的平均停留时间等于这一时间。第一反应器保持在40至95℃的温度下和pH值在6.5至11的范围内。在升高的温度和在中性或碱性pH值下，脲和甲醛反应，生成羟甲基脲组合物。在这种情况下，羟甲基脲组合物为其中含有脲、一羟甲基脲 $NH_2CO-NHCH_2OH$ 和二羟甲基脲 $HOCH_2NH-CO-NHCH_2OH$ 的组合物。

在步骤a)中脲和甲醛的总摩尔比指它们可以不同的速率和不同的速度比送入第一反应器；但是，这一比值在间歇法中决定它们的总数量比；而在连续法中，这一比值决定在过程中它们的平均加入速度比。如在步

骤 a)中提到的，将脲、甲醛和水送入第一反应器指，脲可以固体状态或作为溶液送入反应器，而甲醛可作为未稳定的或稳定的水溶液或作为稳定的甲醛－水浓缩物加入；在这种情况下，如果需要的话，水可单独加入。

在本发明方法的步骤 b)中，将羟甲基脲组合物送入第二反应器。将第二反应器的温度保持在 5 至 35 ℃，它大大低于第一反应器的温度。根据本发明，在步骤 a)中生成羟甲基脲的转化率是如此的高，以致使步骤 b)中的温度可保持在这样一低温下；同时由于高的羟甲基含量，同时又使缩合保持了高的速率。将第二反应器的 pH 值保持在 1.8 至 3.5 范围内；换句话说，保持在明显的酸性状态中。该反应器的停留时间优选在 10 至 90 分范围；这就意味着，在间歇法中，羟甲基脲组合物在所述的时间范围内保持在这一步的条件中；而在连续法中，停留时间指羟甲基脲组合物在第二反应器中的平均停留时间优选在 10 至 90 分范围内。这一步包括羟甲基脲缩合成低聚亚甲脲组合物，它同时沉淀在水中，形成上述的低聚亚甲脲浆液。

即使一个单一的缩合反应器，即上述的第二反应器对于本发明来说足以够使用，但是，至少一个第三反应器串联在第二反应器后，或与它并联是优选的，以致如在步骤 c)中规定的，将从第一反应器得到的羟甲基脲组合物，或从第二反应器得到的第一低聚亚甲脲浆液送入第三反应器。第三反应器中的主要条件不一定与第二反应器的条件相同，将这些条件保持在第二反应器相同的范围内仍是优选的，即温度在 5 至 35 ℃范围内，而 pH 值在 1.8 至 3.5 范围内。参考上述，停留时间优选在 10 至 90 分范围内。在步骤 c)中，即在第三反应器中，羟甲基脲中间产物的主要部分和未反应的脲缩合，形成低聚亚甲脲；它们沉淀，因此与第一低聚亚甲脲浆液一起形成第二低聚亚甲脲浆液。

在步骤 d)中，将选自第一和第二低聚亚甲脲浆液的低聚亚甲脲浆液送入过滤器。也就是说，在没有步骤 c)时，第一低聚亚甲脲浆液可送入过滤器；或者当使用步骤 c)时，将第二低聚亚甲脲浆液或两种低聚亚甲脲浆液的混合物送入过滤器，以致得到尽可能有效的过滤特性，得到低聚亚甲脲沉淀和滤液。但是，将由顺序偶合得到的所述的第二低聚亚甲

脲浆液单独送入到过滤器中是有利的。

过滤后，将在步骤 e)中过滤得到的滤液循环到反应器，该反应器选自所述的第二反应器和第三反应器。滤液为酸性水溶液，实际上将步骤 a)中的羟甲基脲组合物送入酸性水溶液，它不是以前过中所做的。这样的优点是羟甲基脲在受控下反应，并得到所需的产物。当反应器串联时，滤液优选循环到第二反应器。因为，已经知道本发明的思想可通过以下措施很好地实现：在步骤 a)中将浓度保持更高，而在步骤 b)和 c)中将浓度保持更低；按这样一比例将步骤 b)中的所述羟甲基脲组合物送入第二反应器，将步骤 c)中的所述第一低聚亚甲脲组合物送入第三反应器和将滤液循环到步骤 e)中的反应器是有利的，该反应器选自第二反应器和第三反应器，以致按纯甲醛和脲计算，脲、甲醛和它们的反应产物在第二反应器中或在第二和第三反应器中的总浓度在 350 至 600 克/千克、优选 400 至 500 克/千克范围内。也可这样规定这一条件，以致循环的滤液与从第一反应器即步骤 a)除去的羟甲基脲组合物的重量比在 1.2 至 2.4、优选 1.5 至 2.1 范围内。

在过滤步骤 d)的滤液循环到步骤 e)中的反应器的同时，低聚亚甲脲沉淀被中和，如果需要再干燥，最后作为工艺产物，即作为低聚亚甲脲产物回收。

虽然上面讨论了间歇法、半间歇法和连续法，但已证实在连续法中本发明的好处可最好的得到体现。在这种情况下，在步骤 a)中，将脲、甲醛和水连续送入第一反应器；在步骤 b)中，将羟甲基脲组合物连续送入第二反应器；在步骤 c)中，将第一低聚亚甲脲浆液连续送入第三反应器；在步骤 d)中，将低聚亚甲脲浆液连续送入过滤器，并连续过滤得到低聚亚甲脲滤饼和滤液；在步骤 e)中，将滤液连续循环到反应器；而在步骤 f)中，将低聚亚甲脲滤饼连续中和干燥。在这一过程中自然可一次将更大数量的物料送入，物料可在正常的过程实施的范围内在过程的各步中积累。

本发明方法各参数的优选实施方案示于下。在本发明的一些优选的实施方案中，在步骤 a)中，以下参数相互独立地实施：

- 脲与甲醛的总摩尔比在 1.2： 1 至 1.9： 1 范围内，

- 在第一反应器中的停留时间在 0.5 至 6 小时、优选 1 至 3.5 小时范围内，
- 温度保持在 50 至 60 ℃范围内，
- pH 值保持在 7 至 10 范围内。

在步骤 a)中，通过碱、优选以下的碱将第一反应器的 pH 值保持在 6.5 至 11 的范围内：氢氧化钠、氨、磷酸三钠、三聚磷酸钠、焦磷酸钠和相应的钾盐。用碱性缓冲剂将 pH 值保持在碱性范围内是优选的。

在一些优选的实施方案中，在步骤 b)和/或 c)中，以下的参数相互独立地为有效的：

- 在第二和/或第三反应器中的停留时间在 10 至 35 分范围内，
- 温度保持在 10 至 25 ℃范围内，
- pH 值保持在 2.1 至 3.0 范围内。

在步骤 b)和/或 c)中，通过酸、优选选自以下的无机酸和有机酸，将第二反应器和/或第三反应器的 pH 值保持在 1.8 至 3.5；无机酸如硫酸或磷酸，而有机酸如柠檬酸、酒石酸、富马酸或醋酸。

只要需要，在本发明的方法中，可配置中间滤液罐，以致在步骤 e)中，滤液通过中间罐循环到反应器，所述的反应器选自第二反应器和第三反应器。

脲为固体物质，在步骤 a)中，它可以固体形式或水溶液形式加入。相反，甲醛为气体，因此在实施中它必需以水溶液的形式送入反应器。典型的水溶液为 35 - 40 % 的甲醛水溶液，即所谓的福尔马林溶液。如果更浓的甲醛水溶液是优选的，那么必需使它们是温热的。在步骤 a)中，加入浓的、即 45 - 55 % 甲醛水溶液是特别有利的。甲醛也可先被稳定，并作为稳定的水溶液加入。这一典型的例子是已与少量脲反应的甲醛水溶液；更优选的是，水已从该溶液中蒸发得到的浓缩溶液。

本发明的方法能得到适合于肥料各种用途的产物。

下面将给出许多实施方案的实施例，它们只是为了说明本发明。

实施例 1

将 840 克 48 % 甲醛水溶液称重加到 2.5 升溢流反应器中，并用 25 % 氢氧化钠溶液将其 pH 值调节到 9。加入 1242 克脲，并将混合物加热到 53 ℃。使混合物在 53 ℃和 pH 值 9 下反应 1 小时，随后将 507 克/小

时脲和 343 克/小时 48 % 甲醛溶液送入反应器(脲: 甲醛摩尔比为 1.54)。将混合物作为溢流送入 0.8 升冷溢流反应器中，该反应器先装有水和然后装入来自过滤器循环的母液．在反应器中，用 50 % 硫酸将 pH 值保持在 2.6，温度为 10 ℃。

混合物作为溢流从该反应器送入有 0.6 升体积的第三反应器，并有上述反应器相同的条件。混合物从这一反应器送到过滤器，进行过滤，滤液以 1500 毫升/小时的流速循环到 0.8 升反应器。沉淀被中和，并在 80 ℃下干燥。生产 5 小时后，取样分析． N_{tot} 为 40.3 %， CWIN 为 25.3，HWIN 为 9.4 和 AI 为 63.4．因为物料仅仅作为物料流从生产装置中取出，在过程中没有物料积累，因此得到定量的产率。

实施例 2

将 855 克 48 % 甲醛溶液称重加到 2.5 升溢流反应器中，并用 25 % 氢氧化钠溶液将其 pH 值调节到 9。将 1400 克脲加入，并将混合物加热到 53 ℃．使混合物在 53 ℃和 pH 值 9 下反应 1 小时，随后将 560 克/小时脲和 342 克/小时 48 % 甲醛溶液送入反应器(脲: 甲醛摩尔比为 1.71)。将混合物作为溢流送入 0.8 升冷溢流反应器，它先装有水，后装入从过滤器循环来的母液。用 50 % 硫酸先将反应器的 pH 保持在 2.6，但 5 小时后降至 2.0。将混合物的温度保持在 13 ℃。混合物作为溢流从该反应器送入有 0.6 升体积的第三反应器，有上述反应器相同的条件。混合物从该反应器送到过滤器，进行过滤，滤液以 1500 毫升/小时的流速循环到 0.8 升反应器。沉淀被中和，并在 80 ℃下干燥。在 pH 值 2 下生产 2 小时后，取样分析。 N_{tot} 为 40.0 %， CWIN 为 17.1，HWIN 为 4.3 和 AI 为 74.7。

实施例 3

改变实施例 2 的条件，以致将第二和第三反应器中的 pH 值调至 3.3。生产 3 小时后，取样分析。 N_{tot} 为 40.1 %， CWIN 为 15.2 %，HWIN 为 2.4 % 和 AI 为 84.4。

实施例 4

将 1.100 克 45 % 甲醛溶液称重加到 2.5 升溢流反应器中，并用 25 % 氢氧化钠溶液将其 pH 值调至 9．将 1.267 克脲加入，并将组合物加热到 53 ℃．使混合物在 53 ℃和 pH 值 9 下反应 1 小时，随后将 507 克/小

时脲和 440 克/小时 45 % 甲醛溶液送入反应器(脲: 甲醛摩尔比为 1.28)。将该组合物作为溢流送入 0.8 升冷溢流反应器，它先装有水，然后装入由过滤器循环的母液。用 50 % 硫酸将反应器的 pH 值保持在 2.6，温度保持在 13 ℃。将混合物作为溢流从该反应器送入 0.6 升体积的第三反应器，它在上述反应器相同的条件下。混合物从该反应器送到过滤器，进行过滤，滤液以 1500 毫升/小时的流速循环到 0.8 升反应器。沉淀被中和，并在 80 ℃下干燥。生产 6 小时后，取样分析。N_{tot} 为 38.7 %， CWIN 为 31.3， HWIN 为 19.4 和 AI 为 38.2 .

实施例 5

将 90.6 克 48 % 甲醛溶液称重加入 0.2 升溢流反应器中，并用 25 % 氢氧化钠溶液将其 pH 值调至 7 . 将 134.3 克脲加入，并将组合物加热到 53 ℃。将混合物在这一温度和 pH 值下反应 1 小时，然后加入 40 克/小时脲和 27.1 克/小时 48 % 甲醛溶液（脲: 甲醛摩尔比为 1.54 ）。将混合物作为溢流送入第二反应器，它先装有 10 ℃ 68 克水， pH 值保持在 2.6 . 1 小时后停止加脲和甲醛溶液，并过滤在第二反应器中沉淀的产物。母液循环到相同的反应器，并重新开始进料操作。在半小时时间间隔，从那里进行产物过滤。第 5 次过滤后，产物被中和、干燥和分析: N_{tot} 为 39.7 %， CWIN 为 22.4 %， HWIN 为 6.2 % 和 AI 为 72.4 .

实施例 6

条件与实施例 5 相同，不同的是，溶解反应器的 pH 值保持在 9，温度保持在 75 ℃。第 6 次过滤的产物被中和、干燥和分析: N_{tot} 为 39.1 %， CWIN 为 21.1 %， HWIN 为 4.7 % 和 AI 为 77.5 .

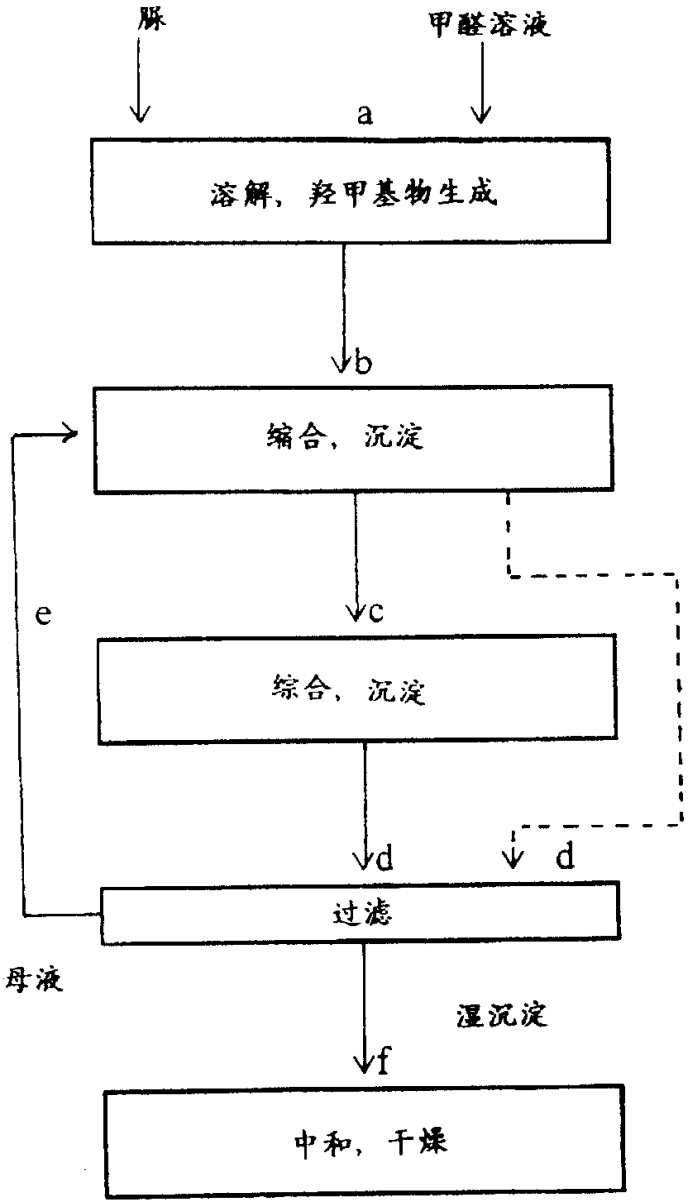
实施例 7

条件与实施例 5 相同，不同的是，脲的进料速率为 120 克/小时，而 48 % 甲醛溶液的进料速率为 81.3 克/小时，在溶解反应器中的平均停留时间为 1 小时。在沉淀反应器中的水量最初为 204 克。第 3 次过滤的产物被中和、干燥和分析: N_{tot} 为 40.3 %， CWIN 为 24.0 %， HWIN 为 6.1 % 和 AI 为 74.6 .

实施例 8

条件与实施例 5 相同，不同的是，脲的进料速率为 80 克/小时， 48

% 甲醛溶液的进料速率为 54.2 克/小时，在沉淀反应器中的水量最初为 136 克．主要的差别是沉淀反应器的温度，它保持在 25 ℃。



图