

(19)



**Евразийское  
патентное  
ведомство**

(11) **032215**(13) **B1**

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента  
**2019.04.30**

(21) Номер заявки  
**201790049**

(22) Дата подачи заявки  
**2015.06.17**

(51) Int. Cl. *C05C 9/00* (2006.01)  
*C07C 273/14* (2006.01)  
*A23K 1/22* (2006.01)  
*C05G 3/00* (2006.01)  
*B01J 2/30* (2006.01)

---

### (54) КОМПОЗИЦИЯ МОЧЕВИНЫ И СПОСОБ ЕЁ ПОЛУЧЕНИЯ

---

(31) **10 2014 108 703.8**

(32) **2014.06.20**

(33) **DE**

(43) **2017.04.28**

(86) **PCT/EP2015/063599**

(87) **WO 2015/193377 2015.12.23**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:

**УДЕ ФЕРТИЛАЙЗЕР**

**ТЕКНОЛОДЖИ Б.В. (NL);**

**ТИССЕНКРУПП АГ (DE)**

(72) Изобретатель:

**Кравчик Томас, Поттофф Маттиас**

**(DE), Ванмарке Люк (BE), Бейпост**

**Эрик Александер, Маслов Александер**

**(NL)**

(74) Представитель:

**Воробьева Е.В., Фелицына С.Б. (RU)**

(56) **FR-A1-2874008**  
**US-A1-2004009878**  
**WO-A1-2006091077**  
**FR-A-1021100**  
**EP-A2-0533024**

(57) Изобретение относится к содержащей мочевины композиции в форме частиц, способу и устройству для её получения, к применению её в качестве удобрения, мочевины технической или кормовой добавки, а также к применению добавки для получения содержащей мочевины композиции в форме частиц. Композиция в форме частиц содержит: (i) мочевины и добавку, включающую один или оба компонента (ii) и (iii); (ii) комбинацию по меньшей мере из одного полимера или олигомера, содержащего аминогруппы, и по меньшей мере одного функционализированного поливинилового соединения; (iii) по меньшей мере один алифатический C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-диальдегид; причём массовая доля компонента (i) составляет >60 мас.%, а массовая доля суммы компонентов (ii) и (iii) в композиции составляет <1 мас.%. Добавка может также включать компонент (iv): (iv) по меньшей мере одно соединение, выбранное из группы алифатических дикарбоновых кислот, их солей и ангидридов; алифатических трикарбоновых кислот, их солей и ангидридов; ароматических дикарбоновых кислот, их солей и ангидридов, а также альдегидных кислот, их солей и ангидридов, причём массовая доля компонента (i) составляет >60 мас.%, а массовая доля суммы компонентов (ii), (iii) и (iv) в композиции составляет <1 мас.%.

**032215 B1**

**032215 B1**

Изобретение относится к содержащей мочевины композиции в форме частиц, способу и устройству для её получения, к применению её в качестве удобрения, мочевины технической или кормовой добавки, а также к применению добавки для получения содержащей мочевины композиции в форме частиц.

В уровне техники для получения содержащих мочевины композиций в форме частиц известны различные способы. В прошлом частицы мочевины обычно получали способом распылительной кристаллизации, согласно которому в основном безводные расплавы мочевины (содержание воды от 0,1 до 0,3 мас.%) распыляются из верхней части кристаллизационной башни в восходящий поток воздуха при температуре окружающей среды, и капли затвердевают до состояния кристаллов (гранул). Полученные таким способом гранулы имеют относительно малый диаметр, а также низкую механическую прочность.

В настоящее время частицы мочевины большего диаметра с улучшенными механическими свойствами получают преимущественно путём гранулирования в основном безводного расплава мочевины или водного раствора мочевины в кипящем (псевдооживленном) слое, как описано, например, в US 4219589. В этом способе гранулирования водный раствор мочевины с концентрацией мочевины от 70 до 99,9 мас.% в виде очень тонко распределённых капелек средним диаметром от 20 до 120 мкм подаётся в кипящий слой частиц мочевины, причём температура выбрана такой, при которой вода испаряется из распылённого на частицы мочевины раствора и мочевина осаждается на частицах, так что получается гранулят с желательным размером частиц от 2,5 мм и более.

Так как в этом способе образуются относительно большие количества тонкой пыли, в частности, в том случае, если используемый раствор мочевины имеет содержание воды более 5 мас.%, то зачастую применяются гранулирующие добавки, которые снижают указанное пылеобразование. Введение этих добавок приводит к тому, что частицы гранулята и, в частности, их поверхность остаются пластичными, так что в результате качательных движений и соударений получаются округлые частицы с гладкой поверхностью и хорошей механической стабильностью. Поэтому полученный таким способом гранулят показывает высокую прочность на сжатие (раздавливание) и ударопрочность, слабо выраженную тенденцию к образованию пыли вследствие истирания, а также лишь незначительную склонность к комкованию даже при длительном хранении. Но соответствующие гранулирующие добавки находят применение не только в гранулировании в кипящем слое, но и в других способах, таких как, например, распылительная кристаллизация или гранулирование в барабанном грануляторе.

В качестве гранулирующих добавок обычно используются формальдегид или водорастворимые продукты реакций присоединения и/или конденсации из формальдегида и мочевины, которые необходимо добавлять в относительно больших количествах, и по причине своих токсичных свойств они являются проблемными в обращении. Выбросы формальдегида представляют серьёзную угрозу для здоровья и окружающей среды, хотя введение мочевиноформальдегидных преполимеров, таких как UF80 или UF85, снизило риски такого рода. К тому же вопрос о рисках для здоровья возникает в связи с систематическим воздействием паров формальдегида, которые не полностью устраняются даже при применении подобного рода преполимеров.

Другой проблемой при гранулировании мочевины является образование пыли, причём под пылью понимаются частицы диаметром менее 0,5 мм. Образование пыли может происходить в основном из трёх источников. Прежде всего следует назвать истирание гранулята в результате передвижения и соударения частиц, например, в кипящем слое, причём количество образующейся пыли в значительной степени зависит от механических свойств гранулята. Кроме того, распылители в каждом отдельном случае генерируют капли с определённым распределением по диаметру, причём наиболее мелкие капли отверждаются ещё до того, как они попадают на частицы мочевины, так что образовавшаяся при этом пыль вновь удаляется из гранулятора с отходящим воздухом. И, наконец, в качестве третьего источника можно назвать пыль от дробления более крупных частиц гранулята, которая в способах и устройствах согласно уровню техники обычно возвращается непосредственно в гранулятор. От 10 до 20 мас.% измельчённых частиц имеют диаметр менее 1 мм и большую часть из них составляет пыль. Так, из указанной доли измельчённых частиц от 1 до 1,5% пыли на 1 т конечного продукта вновь отводится в гранулятор, а в промышленной установке 3-5% общего количества пыли на 1 т конечного продукта возвращаются в гранулятор.

Для устранения или сокращения вышеназванных недостатков были изучены различные альтернативы формальдегиду и водорастворимым продуктам его реакций присоединения и/или конденсации, которые в каждом отдельном случае также не лишены ограничений или недостатков.

В качестве примера можно сослаться на применение лигносульфонатов щелочных металлов, как описано в US 5766302, или на применение глиоксали либо углеводов. Однако в зависимости от способа производства они приводят к появлению в получаемом мочевином продукте желтоватой или коричневой окраски, которая во многих случаях, например при производстве меламина, является нежелательной. С другой стороны, использование поверхностно-активных веществ, таких как, например, смеси из поливинилацетата и поливинилового спирта, в качестве гранулирующей добавки также приводит к проблемам, поскольку эти вещества склонны образовывать пену, например, при смешивании добавки с расплавами или в скрубберах, где обработанная мочевиная пыль растворяется, что негативно сказывается на эффективности скруббера. Склонность этих веществ к образованию пены оказывает влияние и на конечный продукт, который показывает пониженную плотность и не допускается на рынок. В целом, тен-

денция к пенообразованию не приемлема при промышленном применении гранулята мочевины.

Поэтому задача настоящего изобретения состояла в том, чтобы предложить способ получения содержащих мочевины композиций в форме частиц, который не показывает недостатков предшествующего уровня техники или они выражены, по меньшей мере, в незначительной степени.

Указанная задача решается посредством предмета описания и формулы изобретения.

Неожиданным образом было установлено, что при использовании определённых добавок можно получить содержащую мочевины композицию в форме частиц с удовлетворительными свойствами без использования формальдегида и мочевиноформальдегидных конденсатов. В частности, именно так можно избежать рисков для здоровья и окружающей среды, связанных с применением формальдегида и мочевиноформальдегидных конденсатов; и/или

создать более благоприятную в плане затрат альтернативу получения композиций в противовес композициям, получаемым при применении формальдегида и мочевиноформальдегидных конденсатов; и/или

уменьшить или даже полностью устранить нежелательное окрашивание композиции; и/или

уменьшить или даже полностью устранить нежелательное пенообразование в процессе получения композиции или в скрубберах мокрой очистки; и/или

достигнуть роста частиц, сравнимого с их ростом при применении формальдегида и мочевиноформальдегидных конденсатов; и/или

снизить или даже полностью устранить образование пыли в процессе получения композиции; и/или

получить композицию в форме частиц, частицы которой по сравнению с композициями, полученными при применении формальдегида и мочевиноформальдегидных конденсатов, показывают, по меньшей мере, сравнимые или даже улучшенные свойства, в частности механические свойства, такие как, например, прочность на сжатие (раздавливание) и ударопрочность, пониженную склонность к истиранию или комкованию, в частности, при длительном хранении.

Один аспект изобретения относится к содержащей мочевины композиции в форме частиц, содержащей

(i) мочевины и добавку, включающую компонент (ii) и один или оба компонента (iii) и (iv):

(ii) комбинация из полиэтиленimina и поливинилового спирта либо комбинация из полиэтиленimina и поливиниламина;

(iii) по меньшей мере один алифатический  $C_2$ - $C_8$ -диальдегид,

(iv) по меньшей мере одно соединение, выбранное из группы алифатических дикарбоновых кислот, их солей и ангидридов; алифатических трикарбоновых кислот, их солей и ангидридов; ароматических дикарбоновых кислот, их солей и ангидридов, а также альдегидных кислот, их солей и ангидридов;

причём массовая доля компонента (i) составляет  $>60$  мас.%, а массовая доля суммы компонентов (ii) и (iii) в композиции составляет  $<1$  мас.%.

Подходящие для применения согласно изобретению полимеры и олигомеры, содержащие аминоксольные группы, включают, в частности, полимеры и олигомеры с молекулярной массой (MW) от 250 до 2000000, от 300 до 2000000, от 350 до 2000000, от 400 до 2000000, от 450 до 2000000, от 500 до 2000000, от 550 до 2000000, от 600 до 2000000, от 650 до 2000000, от 700 до 2000000, от 750 до 2000000, от 800 до 2000000, от 850 до 2000000, от 900 до 2000000, от 950 до 2000000, от 1000 до 2000000, от 1050 до 2000000, от 1100 до 2000000, от 1150 до 2000000, а также от 1200 до 2000000 Да.

Например, подходящие для применения согласно изобретению полимеры и олигомеры, содержащие аминоксольные группы, могут иметь молекулярную массу (MW) от 500 до 1000000, от 550 до 1000000, от 600 до 1000000, от 650 до 1000000, от 700 до 1000000, от 750 до 1000000, от 800 до 1000000, от 850 до 1000000, от 900 до 1000000, от 950 до 1000000, от 1000 до 1000000, от 1050 до 1000000, от 1100 до 1000000, от 1150 до 1000000, а также от 1200 до 1000000 Да, или в пределах от 500 до 10000, от 550 до 10000, от 600 до 10000, от 650 до 10000, от 700 до 10000, от 750 до 10000, от 800 до 10000, от 850 до 10000, от 900 до 10000, от 950 до 10000, от 1000 до 10000, от 1050 до 10000, от 1100 до 10000, от 1150 до 10000, а также от 1200 до 10000 Да.

Предпочтительно полимеры и олигомеры, содержащие аминоксольные группы, могут иметь содержание азота от 10 до 50 мас.% в пересчёте на массу полимера или олигомера и содержать первичные, вторичные или третичные аминоксольные группы, которые независимо друг от друга содержат алкильные или арилалкильные группы, например  $C_{1-6}$ -алкил или арил- $C_{1-3}$ -алкил, причём арил может представлять собой, в частности, фенил или пиридил, который может быть незамещённым или необязательно замещённым независимыми друг от друга 1, 2, 3, 4 или 5 заместителями, выбранными из группы, состоящей из F, Cl, Br,  $CF_3$ ,  $C_{1-6}$ -алкил,  $C_{1-6}$ -алкокси,  $NH_2$ ,  $C_{1-6}$ -алкиламино и ди( $C_{1-6}$ -алкил)амино.

Например, в качестве полимеров и олигомеров, содержащих аминоксольные группы, имеются в виду полимерные полиамины, азотозамещённые виниловые полимеры, полиоксазолины, полипропиленimin и его дендримеры, полиэтиленimin и его дендримеры, полиамидоамин и его дендримеры, а также сополимеры и производные и комбинации из двух или более названных веществ.

Предпочтительные полимеры и олигомеры, содержащие аминоксольные группы, включают полиамины и полимерные полиамины, полиалкиленимины, такие как, например, полиэтиленимины и полипропиленимины.

ны, поливиниламины, полиалкоксилированные полиамины, этоксилированные полиамины, пропоксилированные полиамины, алкилированные и бензилированные полиамины, а также комбинации из двух или более вышеперечисленных компонентов.

В качестве полимеров и олигомеров, содержащих аминогруппы, особенно предпочтительно использовать полиэтиленимины, дендримеры полиэтиленимина, а также их сополимеры и производные и смеси по меньшей мере из двух перечисленных компонентов.

Подходящие полиэтиленимины могут включать линейные или разветвленные полиэтилениминовые полимеры или олигомеры, состоящие, например, из 10 или более мономерных единиц, а также их производные, аналоги и сополимеры и смеси по меньшей мере из этих двух компонентов.

Полиэтиленимины могут быть получены полимеризацией этиленимина и куплены на рынке, например, в виде продуктов семейств Lupasol® и Epomin®, в частности, для цели изобретения продуктов Lupasol® G20, Lupasol® FG, Lupasol® G35, Lupasol® P и Lupasol® 1595 (продукты Lupasol® были получены от BASF (Florham Park, NJ, США)), а также продуктов Epomin® SP-003, Epomin® SP-006, Epomin® SP-012, Epomin® SP-018, Epomin® SP-200, Epomin® SP-1000 и Epomin® SP-1050 (продукты Epomin® были получены от Nippon Shokubai (Osaka, Япония)).

В качестве функционализированных поливиниловых соединений согласно изобретению подходят, в частности, соединения на основе повторяющихся звеньев  $(CHX-CHY)_n$ , где X выбран из группы, состоящей из H, NH<sub>2</sub>, OH, COOH, COR, CONH<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>NHR, CH<sub>2</sub>OH и CH<sub>2</sub>OR, а Y - из группы, состоящей из NH<sub>2</sub>, OH, COOH, COR, CONH<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>NHR, CH<sub>2</sub>OH и CH<sub>2</sub>OR, причём R в каждом случае независимо друг от друга может обозначать алкил, в частности C<sub>1-6</sub>алкил, или арил, который может представлять собой, в частности, фенил или пиридил, который может быть незамещённым либо необязательно замещённым 1, 2, 3, 4 или 5 заместителями, независимо друг от друга выбранными из группы, состоящей из F, Cl, Br, CF<sub>3</sub>, C<sub>1-6</sub>алкил, C<sub>1-6</sub>алкокси, NH<sub>2</sub>, C<sub>1-6</sub>алкиламино и ди(C<sub>1-6</sub>алкил)амино.

Например, подходящие для применения согласно изобретению функционализированные поливиниловые соединения могут иметь молекулярную массу (MW) от 250 до 2000000, от 300 до 2000000, от 350 до 2000000, от 400 до 2000000, от 450 до 2000000, от 500 до 2000000, от 550 до 2000000, от 600 до 2000000, от 650 до 2000000, от 700 до 2000000, от 750 до 2000000, от 800 до 2000000, от 850 до 2000000, от 900 до 2000000, от 950 до 2000000, от 1000 до 2000000, от 1050 до 2000000, от 1100 до 2000000, от 1150 до 2000000, а также от 1200 до 2000000 Да.

В качестве функционализованного поливинилового соединения предпочтается поливиниловый спирт или поливиниламин либо их смесь. Особенно предпочтительным функционализированным поливиниловым соединением является поливиниламин.

Поливиниламин и поливиниловый спирт могут предпочтительно иметь молекулярную массу (MG) от 500 до 1000000, от 550 до 1000000, от 600 до 1000000, от 650 до 1000000, от 700 до 1000000, от 750 до 1000000, от 800 до 1000000, от 850 до 1000000, от 900 до 1000000, от 950 до 1000000, от 1000 до 1000000, от 1050 до 1000000, от 1100 до 1000000, от 1150 до 1000000, а также от 1200 до 1000000 Да или в пределах от 500 до 10000, от 550 до 10000, от 600 до 10000, от 650 до 10000, от 700 до 10000, от 750 до 10000, от 800 до 10000, от 850 до 10000, от 900 до 10000, от 950 до 10000, от 1000 до 10000, от 1050 до 10000, от 1100 до 10000, от 1150 до 10000, а также от 1200 до 10000 Да.

Подходящие поливиниламины включают, в частности, линейные полимеры и сополимеры, которые образованы винилформамидными мономерами и могут включать катионные и анионные сополимеры поливиниламина, а также заряженные и протонированные поливиниламины.

Подходящие поливиниламины могут быть куплены на рынке, например, такие как продукты семейства Lupamin®, в частности, для цели изобретения продукты Lupamin® 1595, Lupamin® 4500, Lupamin® 5095, Lupamin® 9030, Lupamin® 9050 и Lupamin® 9095. Примерами катионных и анионных сополимеров поливиниламина являются такие, как продукты семейства Luredur®, в частности, для цели изобретения продукты Luredur® Amna, Luredur® AV, Luredur® VH, Luredur® VI, Luredur® VM, Luredur® PR8094, Luredur® PR8261 и Luredur® PR8349. Примерами заряженных или протезированных поливиниламинов являются продукты серии Catiofast®, в частности, для цели изобретения продукты Catiofast® GM, Catiofast® PL, Catiofast® PR8236, Catiofast® VCB, Catiofast® VFH, Catiofast® VLW, Catiofast® VMP и Catiofast® VSH. Продукты Lupamin®, Luredur® и Catiofast® получены от BASF (Florham Park, NJ, США).

В качестве компонента (iii) согласно изобретению пригодны линейные или разветвленные алифатические C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-диальдегиды. Предпочтительно в качестве компонента (iii) добавки подходит этандиаль или глутаральдегид, особенно предпочтительно глутаральдегид.

Если не указано иное, то приведенные данные по массе (мас.%), касающиеся композиции в форме частиц, всегда относятся в каждом случае к общей массе композиции в форме частиц. Специалисту понятно, что указанные компоненты и данные по массе должны быть действительны не для любой сколь угодно малой части общего количества частиц, а в среднем для репрезентативного (представительного) количества полученных частиц.

Композиция в форме частиц по изобретению может содержать наряду с названными составными

частями и другие составные части. Вид этих составных частей, а также их количество зависят, например, от используемого компонента (i). Так, композиция в форме частиц по изобретению может содержать воду, например, в количестве от 0,05 до 0,5 мас.%, в частности от 0,1 до 0,3 мас.%, и побочные продукты синтеза мочевины, такие как, например, биурет или  $\text{NH}_3$ . Обычно доля побочных продуктов составляет не более 1,5 мас.%, в частности не более 1,25 мас.%.

В одном предпочтительном варианте воплощения композиция в форме частиц содержит в качестве компонента (iv) добавки по меньшей мере одно соединение, выбранное из группы алифатических дикарбоновых кислот, их солей и ангидридов; алифатических трикарбоновых кислот, их солей и ангидридов; ароматических дикарбоновых кислот, их солей и ангидридов, а также альдегидных кислот, их солей и ангидридов, причём массовая доля компонента (i) предпочтительно составляет  $>60$  мас.%, а массовая доля суммы компонентов (ii), (iii) и (iv) в композиции составляет  $<1$  мас.%.

Специалисту понятно, что используемые при получении композиции в форме частиц компоненты (ii), (iii) и (iv) при известных условиях могут вступать частично или даже полностью во взаимодействие необязательно друг с другом и необязательно также с мочевиным компонентом (i). Так, например, известно сшивание при образовании ковалентных связей для соединения альдегидов или ангидридов карбоновых кислот с мочевиной либо образование комплексов из мочевины и карбоновых кислот. Компоненты, такие как, например, поливиниловый спирт и поливиниламин, склонны к образованию водородных мостиковых связей. Поэтому компоненты, используемые для получения композиции в форме частиц, необязательно присутствуют в полученном конечном продукте в частично или полностью модифицированном виде. Изобретение охватывает также и модифицированные компоненты подобного рода.

В особенно предпочтительном варианте воплощения композиция в форме частиц согласно изобретению содержит:

- (i) мочевины и добавку, включающую компонент (ii) и один или оба компонента (iii) и (iv):
  - (ii) комбинация из полиэтиленimina и поливинилового спирта либо комбинация из полиэтиленimina и поливиниламина;
  - (iii) по меньшей мере один алифатический  $\text{C}_2$ - $\text{C}_8$ -диальдегид;
  - (iv) по меньшей мере одно соединение, выбранное из группы алифатических дикарбоновых кислот, их солей и ангидридов; алифатических трикарбоновых кислот, их солей и ангидридов; ароматических дикарбоновых кислот, их солей и ангидридов, а также альдегидных кислот, их солей и ангидридов;
- причём массовая доля компонента (i) предпочтительно составляет  $>97$  мас.%, а массовая доля суммы компонентов (ii), (iii) и (iv) в композиции составляет  $<1$  мас.%.

Если композиция по изобретению содержит в качестве компонента (iv) алифатическую дикарбоновую кислоту, то последняя может предпочтительно выбираться из группы, состоящей из щавелевой кислоты, малоновой кислоты, янтарной кислоты, глутаровой кислоты, адипиновой кислоты, пимелиновой кислоты, субериновой кислоты, азелаиновой кислоты, себаценовой кислоты, ундекандиовой кислоты, додекандиовой кислоты, тридекандиовой кислоты, тетрадекандиовой кислоты, гексадекандиовой кислоты, а также в каждом случае их солей и ангидридов. Особенно предпочтительным является применение щавелевой кислоты, янтарной кислоты или смеси этих двух кислот в качестве дикарбоновой кислоты компонента (iv).

Если композиция по изобретению содержит в качестве компонента (iv) алифатическую трикарбоновую кислоту, то последняя может предпочтительно выбираться из группы, состоящей из лимонной кислоты, изолимонной кислоты, а также в каждом случае их солей и ангидридов. Особенно предпочтительным является применение лимонной кислоты в качестве трикарбоновой кислоты компонента (iv).

Если композиция по изобретению содержит в качестве компонента (iv) ароматическую дикарбоновую кислоту или её ангидрид, то последние могут предпочтительно выбираться из группы, состоящей из фталевой кислоты, ангидрида фталевой кислоты, изофталевой кислоты и терефталевой кислоты. Особенно предпочтительным является применение фталевой кислоты, ангидрида фталевой кислоты или их смеси в качестве ароматической дикарбоновой кислоты компонента (iv).

Если композиция по изобретению содержит в качестве компонента (iv) альдегидную кислоту, то последняя предпочтительно является глиоксиловой кислотой.

Если кислота компонента (iv) присутствует в форме своей соли, то имеются в виду, в частности, соли щелочных металлов, таких как, например, натрий и калий, и соли щелочно-земельных металлов, таких как, например, кальций и магний, а также соли аммония, в частности, типа  $[\text{NH}_x\text{R}_{4-x}]^+$ , где  $x = 0, 1, 2, 3$  или  $4$ ; R обозначает линейный или разветвлённый  $\text{C}_{1-4}$ -алкильный остаток.

В другом предпочтительном варианте воплощения композиция в форме частиц содержит:

- (i) мочевины и добавку, включающую компонент (ii) и один или оба компонента (iii) и (iv):
- (ii) комбинация из полиэтиленimina и поливиниламина;
- (iii) этандиаль и/или глутаральдегид;
- (iv) по меньшей мере одно соединение, выбранное из группы, состоящей из щавелевой кислоты, янтарной кислоты, лимонной кислоты, фталевой кислоты, ангидрида фталевой кислоты, глиоксиловой кислоты и их солей,

причём массовая доля компонента (i) составляет  $>97$  мас.%, а массовая доля суммы компонентов

(ii), (iii) и (iv) в композиции составляет <1 мас. %.

В наиболее предпочтительных вариантах воплощения композиция в форме частиц содержит:

(i) мочевины и добавку, выбранную из группы (a)-(i):

(a) добавка, включающая (ii) комбинацию из полиэтиленimina и поливиниламина;

(b) добавка, включающая (iii) глутаральдегид;

(c) добавка, включающая (ii) комбинацию из полиэтиленimina и поливиниламина и (iv) щавелевую кислоту;

(d) добавка, включающая (ii) комбинацию из полиэтиленimina и поливиниламина и (iv) лимонную кислоту;

(e) добавка, включающая (ii) комбинацию из полиэтиленimina и поливиниламина и (iv) янтарную кислоту;

(f) добавка, включающая (ii) комбинацию из полиэтиленimina и поливиниламина и (iv) фталевую кислоту;

(g) добавка, включающая (ii) комбинацию из полиэтиленimina и поливиниламина и (iv) ангидрид фталевой кислоты;

(h) добавка, включающая (ii) комбинацию из полиэтиленimina и поливиниламина и (iv) глутаральдегид;

(i) добавка, включающая (ii) комбинацию из полиэтиленimina и поливиниламина и (iv) глиоксильную кислоту;

причём массовая доля компонента (i) составляет >97 мас. %, а массовая доля суммы компонентов (ii), (iii) и (iv) в композиции составляет <1 мас. %.

Массовая доля компонента (i) в композиции в форме частиц предпочтительно составляет >97 мас. %, более предпочтительно >98 мас. %, наиболее предпочтительно >98,5 мас. %.

Массовая доля компонентов добавки может варьироваться, например, в зависимости от используемых компонентов (ii), (iii) и (iv). Предпочтительно массовая доля суммы компонентов (ii), (iii) и (iv) в композиции в форме частиц составляет <0,5 мас. %, более предпочтительно <0,4 мас. %, наиболее предпочтительно <0,3 мас. %, ещё более предпочтительно <0,25 мас. %.

Поскольку компоненты добавки включают два или более компонентов, их относительные доли также могут варьироваться. Так, например, массовое отношение компонентов (ii) и (iii) или массовое отношение компонентов (ii) и (iv) может составлять от 1:20 до 20:1, предпочтительно от 1:15 до 15:1, более предпочтительно от 1:10 до 10:1, включая инкрементные значения в пределах указанных диапазонов.

В наиболее предпочтительных вариантах воплощения композиция в форме частиц содержит комбинацию из полиэтиленimina и поливиниламина. Массовое отношение полиэтиленimina и поливиниламина в комбинации из этих обоих компонентов может варьироваться, например, от 1:20 до 20:1, предпочтительно от 1:15 до 15:1, более предпочтительно от 1:10 до 10:1 и включать инкрементные значения в пределах указанных диапазонов.

Кроме того, массовое отношение комбинации из обоих компонентов (полиэтиленimina и поливиниламина) к компоненту (iii) или массовое отношение комбинации из обоих компонентов (полиэтиленimina и поливиниламина) к компоненту (iv) может в каждом случае варьироваться, например, от 1:20 до 20:1, предпочтительно от 1:15 до 15:1, более предпочтительно от 1:10 до 10:1 и включать инкрементные значения в пределах указанных диапазонов.

В предпочтительном варианте воплощения композиция в форме частиц по изобретению в основном не содержит формальдегид. Выражение "в основном не содержит формальдегид" означает в контексте настоящего изобретения, что композиция содержит <0,1 мас. %, предпочтительно <0,05 мас. %, более предпочтительно <0,005 мас. %, наиболее предпочтительно <0,0005 мас. % формальдегида.

Следующий аспект настоящего изобретения касается применения добавки, как описано выше, для получения содержащей мочевины композиции в форме частиц.

Все предпочтительные варианты воплощения, описанные выше применительно к композиции в форме частиц по изобретению, соответственно, относятся и к применению добавки по изобретению, используемой для получения содержащей мочевины композиции в форме частиц, поэтому не повторяются здесь.

Следующий аспект изобретения касается способа получения содержащей мочевины композиции в форме частиц, включающего стадии:

(A) приготовление содержащего мочевины раствора;

(B) гранулирование содержащего мочевины раствора при введении добавки, имеющей состав, как описано выше.

Все предпочтительные варианты воплощения, которые описаны выше применительно к композиции в форме частиц по изобретению, соответственно, относятся и к заявленному способу получения содержащей мочевины композиции в форме частиц, поэтому повторно не описываются здесь.

В предпочтительном варианте осуществления способа по изобретению содержание мочевины в растворе, используемом на стадии (A), составляет >60 мас. %, предпочтительно >95 мас. %, более пред-

почтительно >97 мас.%, ещё более предпочтительно >98 мас.%, наиболее предпочтительно >98,5 мас.%.

Гранулирование содержащего мочевины раствора при введении добавки согласно стадии (В) может осуществляться способами, известными специалисту, например распылительной кристаллизацией (прил-лирование), гранулированием в барабанном грануляторе или гранулированием в кипящем (псевдоож-женном) слое.

В предпочтительном варианте осуществления способа по изобретению гранулирование на стадии (В) осуществляется гранулированием в кипящем слое, включающим стадии:

(В1) подготовка содержащих мочевины затравок;

(В2) псевдооживление (флюидизация) содержащих мочевины затравок;

(В3) распыление содержащего мочевины раствора при применении добавки, имеющей состав, как описано выше.

Если добавка включает два и более компонентов, то последние могут использоваться в способе по изобретению по отдельности или вместе либо в виде предварительно приготовленных смесей. Время и добавление компонентов могут варьироваться. Так, например, возможно добавление одного или не-скольких компонентов в приготовленный раствор мочевины либо возможно также добавление одного или нескольких компонентов в содержащий мочевины раствор непосредственно перед его распылением. В зависимости от свойств компонентов может быть предпочтительным применение этих компонентов в виде растворов, суспензий, эмульсий или т.п. В качестве пригодных жидкостей для растворов или про-чих составов подходят вода, а также органические растворители, такие как, например, спирты, простые эфиры и т.п.

Температура раствора, содержащего мочевины, предпочтительно составляет >130°C.

В одном варианте осуществления изобретения способ включает стадию (С):

(С): разделение мочевиновой композиции в форме частиц после её получения на три фракции, при-чём

фракция (F1) содержит частицы желательного целевого размера,

фракция (F2) содержит частицы, размер которых превышает желательный целевой размер, и

фракция (F3) содержит частицы, размер которых меньше желательного целевого размера,

причём фракция (F2) после измельчения частиц и фракция (F3) предпочтительно вновь вводятся в способ.

В установках по производству мочевины и её последующей переработке в композиции в форме ча-стиц обычно образуется аммиак. Последний путём промывки подходящими кислотами, такими как, на-пример, соляная кислота или серная кислота, может переводиться в соответствующие соли аммония, на-пример нитрат аммония или сульфат аммония, которые направляются для последующего применения, например, в удобрениях. Соответствующий способ и проведение промывки кислотой описаны, напри-мер, в WO 2010/060535.

В другом варианте осуществления изобретения способ включает стадию (D):

(D) промывка кислотой.

Промывка кислотой может предпочтительно проводиться также с применением вышеописанных кислот компонента (iv), так что полученные, как описано выше, соли могут применяться затем в исполь-зуемой согласно изобретению добавке в качестве компонента (iv).

Ещё один аспект настоящего изобретения относится к композиции в форме частиц, полученной способом по изобретению, как описано выше.

Следующим аспектом настоящего изобретения является применение описанной выше мочевиновой композиции в форме частиц в качестве удобрения, мочевины технической или кормовой добавки, в част-ности кормовой добавки для жвачных животных, например, крупного рогатого скота.

Следующий аспект изобретения касается устройства для получения содержащей мочевины компо-зиции в форме частиц, которое включает:

(a) гранулятор;

(b) по меньшей мере одно средство для введения добавки, как описано выше;

(c) по меньшей мере одно средство для разделения композиции в форме частиц на фракции различ-ных по размеру частиц;

(d) необязательно по меньшей мере одно средство для проведения промывки кислотой.

В одном предпочтительном варианте воплощения устройства по изобретению гранулятор (a) пред-ставляет собой гранулятор кипящего слоя.

Устройство по изобретению особенно пригодно для осуществления способа по изобретению. По-этому следующий аспект изобретения касается применения устройства по изобретению для осуществле-ния способа по изобретению для получения содержащей мочевины композиции в форме частиц.

Способ по изобретению и устройство по изобретению могут комбинироваться, например, с уста-новкой для производства мочевины.

Ниже изобретение разъясняется на основе примеров. Эти разъяснения даются исключительно в по-казательных целях и не ограничивают общую идею изобретения.

## Примеры

## Пример 1.

В экспериментальной установке мочевины гранулировалась в грануляторе кипящего слоя с цилиндрическим кипящим слоем диаметром 40 см при температуре примерно 108°C. Кипящий слой был ограничен с нижней стороны перфорированной пластиной, отверстия которой имели диаметр 2,0 мм. Ожижающий воздух поступал в кипящий слой с линейной (поверхностной) скоростью около 2 м/с. В боковой стенке слоя было предусмотрено сливное отверстие на высоте 10 см от донной пластины. Определённое количество (примерно 45 кг) частиц или гранулята мочевины с узким распределением по размеру подавалось в колонку гранулятора в качестве затравки для гранулирования. Слой с затравкой (толщиной около 50 см) ожижался горячим воздухом при температуре примерно 100°C и при добавлении 96-97 мас.-%-го раствора мочевины температурой около 135°C, которое начиналось как только слой достигал заданной температуры запуска процесса - примерно 108°C. Из накопительного резервуара раствор мочевины с содержанием воды 3-4 мас.-% подавался со скоростью 350 кг/ч в гранулятор кипящего слоя через распылитель, который приводился в действие воздухом при температуре примерно 140°C, подаваемым со скоростью 240 кг/ч. Затем при температуре примерно 135°C с раствором мочевины смешивались добавки, используемые для гранулирования согласно приведенной ниже табл. 1. Твёрдые вещества отводились из кипящего слоя с равномерными интервалами в 5 мин через выпускное отверстие с целью поддержания постоянной высоты слоя. Образцы отводимых таким путём твёрдых веществ просеивались в каждом отдельном случае для определения их распределения по размеру. В гранулятор кипящего слоя твёрдые вещества обратно не возвращались. В каждом случае время/партию составляло около 30 мин. По истечении этого времени подача прекращалась, гранулят охлаждался примерно до 100°C, удалялся из гранулятора кипящего слоя и просеивался для разделения на различные фракции. Фракция с желательным распределением по размеру охлаждалась примерно до 60°C для последующего анализа свойств продукта. Все фракции взвешивались для определения скорости роста гранулята. Помимо этого собиралась и взвешивалась также пыль из мешочных фильтров устройства для очистки отработанного воздуха.

В соответствии с вышеописанной процедурой проводились также сравнительные эксперименты по гранулированию без введения добавок, а также с использованием поливиниламина (PVA), смеси поливиниламина с полиэтиленгликолем или стандартной добавки (мочевиноформальдегидной добавки UF80), и полученный в каждом случае гранулят соответствующим образом обрабатывался и анализировался.

Нижеприведенная табл. 1а приводит соответствующую оценку гранулята с учётом пылеобразования, прочности на сжатие (раздавливание), плотности и комкования. Указанная склонность к пылеобразованию является результатом визуальной оценки уловленной пыли из небольшого охладителя кипящего слоя. Шкала, применяемая для оценки полученного гранулята, воспроизводится в табл. 1б.

Таблица 1а

Добавка		---	UF80	PVA	PEI/PVA 95/5 (мас.%) <sup>1/</sup>	PEI/PVA/ щавелевая кислота 5/90/5 (мас.%) <sup>2/</sup>	Глутаральдегид
Согласно изобретению (E) / сравнительный эксперимент (V)		V	V	V	E	E	E
Дозировка, мг/кг		0	5500	500	800	500	2500
Параметр	означает хороший						
Пыль на фильтре гранулятора	малое количество	5	2	5	3	2	2
Пылеобразование при охлаждении	малое количество	5	2	4	2	3	1
Комкование, %	отсутствует	2	1	3	1	2	1
Твёрдость комков	FF	3	1	3	1	1	1
Прочность на сжатие (раздавливание)	высокая	4	2	3	3	2	1
Насыпная плотность (навалом)	высокая	3	1	3	1	1	3
Оценка (невзвешенная)		22	9	21	11	11	9

PVA = поливиниламин, PEI = полиэтиленгликоль,

<sup>1/</sup> в пересчёте в каждом случае на смесь (PVA + PEI),

<sup>2/</sup> в пересчёте в каждом случае на смесь (PVA + PEI + щавелевая кислота).



Таблица 1b

Шкала	Пыль на фильтре (%)	Пыль при охлаждении	Прочность на сжатие (раздавливание) (кг)	Насыпная плотность (г/л)	Комкование (%)	Твёрдость (кг)
1	0-4	0	>3,5	>675	0	отсутствует
2	>4-6	1	>3,0-3,5	675-665	0-10	незначительная
3	>6-8	2	>2,5-3,0	<665-655	11-20	средняя
4	>8-10	2-3	>2,0-2,5	<655-645	21-30	высокая
5	>10	3	<2,0	<645	>30	

## Пример 2.

В соответствии с описанной в примере 1 процедурой определялось влияние гранулирующей добавки по изобретению из щавелевой кислоты в различных дозировках и смеси из 500 мг/кг полиэтиленимина и поливиниламина (40 мас.%/60 мас.%, в пересчёте в каждом случае на смесь полиэтиленимина с поливиниламином). При этом щавелевая кислота подавалась в накопительный резервуар с раствором мочевины, а смесь полиэтиленимина с поливиниламином - в поток мочевины, подводимый к распылителю перед распылением. Полученный таким путём раствор мочевины с содержанием воды 3 мас.% поступал затем при температуре 132°C со скоростью 350 кг/ч на обработку, которая осуществлялась, как описано в примере 1. Аналогичный сравнительный эксперимент проводился также с формальдегидом.

В нижеследующей табл. 2 показана доля пыли в грануляторе кипящего слоя.

Таблица 2

	Согласно изобретению (Е)/ сравнительный эксперимент (V)	Дозировка (мг/кг)	Доля пыли/ гранулятор (%)
Щавелевая кислота	Е	0	5,19
	Е	250	4,44
	Е	500	4,05
	Е	1000	2,81
Формальдегид	V	4500	3,9

## Пример 3.

В соответствии с описанной в примере 1 процедурой определялось влияние гранулирующей добавки по изобретению, состоящей из смеси 500 мг/кг полиэтиленимина и поливиниламина (40 мас.%/60 мас.% в пересчёте в каждом случае на смесь полиэтиленимина с поливиниламином) со щавелевой кислотой, лимонной кислотой, янтарной кислотой, фталевой кислотой, ангидридом фталевой кислоты, глутаральдегидом, а также с глиоксиловой кислотой, на гранулирование мочевины. Щавелевая кислота, лимонная кислота, янтарная кислота, фталевая кислота, ангидрид фталевой кислоты и глутаральдегид подавались в каждом случае в накопительный резервуар с мочевиной; глиоксиловая кислота, а также смесь из полиэтиленимина и поливиниламина подавались в каждом случае в подводимый к распылителю поток мочевины перед распылением. И в этом примере полученный раствор мочевины с содержанием воды 3 мас.% поступал затем при температуре 132°C со скоростью 350 кг/ч на обработку, которая проводилась, как описано в примере 1. Аналогичный сравнительный эксперимент проводился также с формальдегидом.

	Согласно изобретению (Е) / сравнительный эксперимент (V)	Дозировка (мг/кг)	Прочность на сжатие (раздавливание) (в кг)	Пылеобразование (в %)
Без добавки	V	0	2,26	10,85
Формальдегид	V	4500	3,75	3,90
Щавелевая кислота	Е	1000	4,48	2,81
Лимонная кислота	Е	1000	4,05	4,44
Янтарная кислота	Е	1000	3,63	3,70
Фталевая кислота	Е	1000	3,84	3,70
Ангидрид фталевой кислоты	Е	1000	4,72	2,48
Глутаральдегид	Е	1000	3,71	3,65
Глиоксиловая кислота	Е	1500	5,07	2,74

Исследования гранулята, полученного согласно примерам 1-3, показали, что как пылеобразование, так и свойства гранулята (прочность на сжатие (раздавливание), склонность к комкованию) улучшались при введении добавки по изобретению. Результат был сравним или даже был лучше результатов, полученных при применении формальдегида, причём потребовались значительно меньшие количества добавки.

## ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Содержащая мочевины композиция в форме частиц, которая содержит:
  - (i) мочевины и добавку, включающую компонент (ii) и один или оба компонента (iii) и (iv):
  - (ii) комбинация из полиэтиленimina и поливинилового спирта либо комбинация из полиэтиленimina и поливиниламина;
  - (iii) по меньшей мере один алифатический  $C_2$ - $C_8$ -диальдегид,
  - (iv) по меньшей мере одно соединение, выбранное из группы алифатических дикарбоновых кислот, их солей и ангидридов; алифатических трикарбоновых кислот, их солей и ангидридов; ароматических дикарбоновых кислот, их солей и ангидридов, а также альдегидных кислот, их солей и ангидридов; причём массовая доля компонента (i) составляет  $>60$  мас.%, а массовая доля суммы компонентов (ii) и (iii) в композиции составляет  $<1$  мас.%.
2. Содержащая мочевины композиция в форме частиц по п.1, в которой массовая доля компонента (i) составляет  $>97$  мас.%, а массовая доля суммы компонентов (ii), (iii) и (iv) в композиции составляет  $<1$  мас.%.
3. Содержащая мочевины композиция в форме частиц по любому из пп.1, 2, которая содержит:
  - (i) мочевины и добавку, включающую компонент (ii) и один или оба компонента (iii) и (iv):
  - (ii) комбинация из полиэтиленimina и поливиниламина;
  - (iii) этандиаль и/или глутаральдегид;
  - (iv) по меньшей мере одно соединение, выбранное из группы, состоящей из щавелевой кислоты, янтарной кислоты, лимонной кислоты, фталевой кислоты, ангидрида фталевой кислоты, глиоксиловой кислоты и их солей; причём массовая доля компонента (i) составляет  $>97$  мас.%, а массовая доля суммы компонентов (ii), (iii) и (iv) в композиции составляет  $<1$  мас.%.
4. Содержащая мочевины композиция в форме частиц по любому из пп.1-3, в которой полиэтиленimin компонента (ii) имеет молекулярную массу в пределах от 500 до 2000000 Да.
5. Содержащая мочевины композиция в форме частиц по любому из пп.1-4, в которой поливиниламин компонента (ii) имеет молекулярную массу в пределах от 500 до 1000000 Да.
6. Содержащая мочевины композиция в форме частиц по любому из пп.1-5, в которой массовая доля компонента (i) в композиции составляет  $>98$  мас.%, предпочтительно  $>98,5$  мас.%.
7. Содержащая мочевины композиция в форме частиц по любому из пп.1-6, отличающаяся тем, что массовая доля суммы компонентов (ii), (iii) и (iv) в композиции составляет  $<0,5$  мас.%, предпочтительно  $<0,4$  мас.%, более предпочтительно  $<0,3$  мас.%, наиболее предпочтительно  $<0,25$  мас.%.
8. Способ получения содержащей мочевины композиции в форме частиц, включающий стадии:
  - (A) приготовление содержащего мочевины раствора;
  - (B) гранулирование содержащего мочевины раствора при введении добавки, как определено в любом из пп.1-5.
9. Способ по п.8, в котором содержание мочевины в растворе составляет  $>60$  мас.%, предпочтительно  $>95$  мас.%, более предпочтительно  $>97$  мас.%, ещё более предпочтительно  $>98$  мас.%, наиболее предпочтительно  $>98,5$  мас.%.
10. Способ по п.8 или 9, в котором гранулирование на стадии (B) осуществляют посредством гранулирования в кипящем слое, включающего стадии:
  - (B1) подготовка содержащих мочевины затравок;
  - (B2) псевдооживление содержащих мочевины затравок;
  - (B3) распыление содержащего мочевины раствора на затравки при применении добавки, как определено в любом из пп.1-5.
11. Способ по любому из пп.8-10, где температура содержащего мочевины раствора составляет  $>130^\circ\text{C}$ .
12. Способ по любому из пп.8-11, включающий стадию (C):
  - (C) разделение содержащей мочевины композиции в форме частиц после её получения на три фракции, причём
    - фракция (F1) содержит частицы желательного целевого размера,
    - фракция (F2) содержит частицы, размер которых превышает желательный целевой размер, и
    - фракция (F3) содержит частицы, размер которых меньше желательного целевого размера.
13. Способ по любому из пп.8-12, включающий стадию (D) мокрой очистки.
14. Композиция в форме частиц, полученная способом по любому из пп.8-13.
15. Применение содержащей мочевины композиции в форме частиц по любому из пп.1-7 или 14 в качестве удобрения, мочевины технической или кормовой добавки.



Евразийская патентная организация, ЕАПВ

Россия, 109012, Москва, Малый Черкасский пер., 2