

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 00132141.2

[43] 公开日 2001 年 8 月 15 日

[11] 公开号 CN 1308064A

[22] 申请日 2000.12.8 [21] 申请号 00132141.2

[30] 优先权

[32] 1999.12.10 [33] DE [31] 19959668.9

[71] 申请人 德古萨-于尔斯股份公司

地址 联邦德国美因河畔法兰克福

[72] 发明人 马丁·克费尔 卢茨·罗兰

托比亚斯·达尔奇

弗里德尔·舒尔特海斯

汉斯-阿尔布雷希特·哈塞伯格

贝恩特·巴赫曼

格拉尔德·普法夫

[74] 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

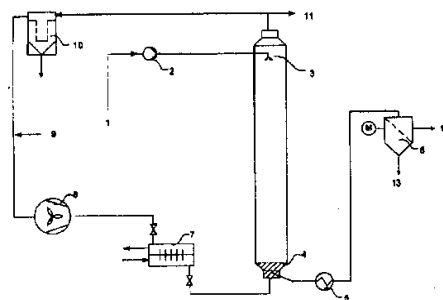
代理人 过晓东

权利要求书 2 页 说明书 13 页 附图页数 1 页

[54] 发明名称 可流动的含烟酰胺的粉末及其生产方法

[57] 摘要

本发明涉及一种由熔融的烟酰胺形成熔滴制备含烟酰胺粉末的方法,在塔中用层状板分散射流,热交换冷却熔滴,直至形成凝固的球形颗粒。



ISSN 1008-4274



权利要求书

1、可流动的含烟酰胺的粉末，该粉末具有球形，堆密度 $>750 \text{ kg/m}^3$ ，粒径分布为 $50-1000 \mu\text{m}$ ，灰份 $<0.5\%$ ，并任选地加入 $0.01-5\text{wt.}\%$ 的添加剂成份，而且烟酰胺的含量至少为 $90\text{wt.}\%$ 。

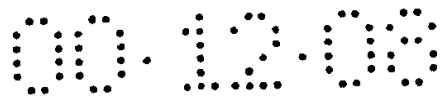
2、权利要求 1 所述的可流动的含烟酰胺的粉末，其特征在于，使用正磷酸、柠檬酸单水合物、硬脂酸镁、棕榈酸、乙酸纤维素、乙基纤维素、甲基丙烯酸酯树脂、蔗糖、糊精或这些物质的混合物作为添加剂。

3、权利要求 2 所述的可流动的含烟酰胺的粉末，其特征在于，添加剂以溶液、悬浮液或熔体的形式喷洒到所述产物的表面。

4、一种制备可流动的含烟酰胺粉末的方法，该粉末的粒径分布范围为 $50-1000 \mu\text{m}$ ，水含量最高为 $5\text{wt.}\%$ ，其特征在于，温度在其熔点和 250°C 之间的烟酰胺熔体在塔中形成熔滴，并用气体进行直接的热交换，使熔滴冷却，直至得到可以卸出的凝固的粉末。

5、权利要求 4 所述的方法，其特征在于，在塔中形成熔滴时采用层状板或波浪板来分散喷射的熔体，而喷射的熔体是由孔径在 $50 \mu\text{m}$ 至 $300 \mu\text{m}$ 之间的孔、于 $0.1 \text{巴}-20 \text{巴}$ 的喷射压力下向外喷射熔体而产生的。

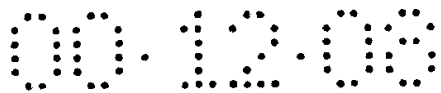
6、权利要求 4 所述的方法，其特征在于，所述的熔滴用同向流动的气体进行冷却，直至可以从塔底卸出凝固的粒状产品，冷却时气体与烟酰胺的质量比为 $20: 1-60: 1$ 。



7、权利要求 4 所述的方法，其特征在于，所述的熔滴用逆流气体进行冷却，所产生的颗粒收集于塔底流化床，该流化床用同一气体进行流化，而且气体与烟酰胺的质量比为 40：1—80：1。

8、权利要求 4 所述的方法，其特征在于，塔中的粉末在凝固之后继续冷却至储存温度。

9、权利要求 4 所述的方法，其特征在于，采用氮气进行冷却。



说明书

可流动的含烟酰胺的粉末及其生产方法

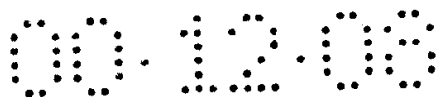
本发明涉及一种可流动的含烟酰胺的粉末和一种生产可流动的、低尘烟酰胺粉末的方法，该方法以水含量最高为 5% 的烟酰胺熔体为起始原料，通过塔内形成熔滴，并使熔滴凝固和冷却。

提供熔体的方法有多种。如可以熔融按 US 2,471,518、GB 771 517、DE-PS 828 247 或 DE-PS 2 131 813 制造的干燥的固体产品，其应用不受制造地点的限制，并用于本发明。对于本发明的进一步加工来说，更为有利的是直接使用按 DE-OS 25 17 053 和 DE-PS 25 17 054 生产的、只含少量杂质的烟酰胺熔体。这一特别优选的方案操作起来相当简便，而且从能耗的角度来看也有很大优势。熔体的来源不同，可能不仅含有水，而且还含有有机的或无机的杂质，这随生产工艺而定。本发明则是针对烟酰胺含量超过 90% 的熔体。

市场上得到的产品具有较高的纯度，有时含量会超过 98%，其形式为固体。根据其离析行为，50—1000 μm 范围大小的颗粒适合用于饲料混合物。按 DE-OS 25 17 053，从熔体中制备烟酰胺的方法是：在致冷的结晶带上进行平面凝固，并通过粉碎、研磨和筛分等机械方法获得所需大小范围的颗粒。而按 DE-PS 25 17 054，在致冷的结晶带上进行的凝固，也可以在熔融相预分离后进行，例如通过雾化或成滴。然而用这种方式得到的烟酰胺使用时有其不便，因为其在长期储存后可能会结块。

本发明的目的是提供一种从熔融的烟酰胺出发制备无尘、易流动的球形粉末的方法。

烟酰胺的熔体可用已知的方式通过用大气的氧和氨使 β -甲基吡啶



催化转化来制备。除掉多相固定床催化剂上的水，气相中所得的主要产品为烟酸腈，生产过程中的副产物和未反应的起始原料被分离并循环使用。例如按 DE-OS 25 17 053 和 DE-PS 25 17 054 的方法，纯的腈在 NaOH 的催化下皂化生成酰胺，最后脱除其中的溶剂，之后再转化为熔融态。

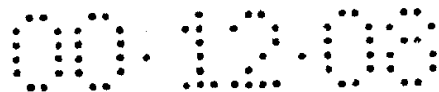
本发明提供了含烟酰胺的流动粉末以及从常规生产的烟酰胺熔体生产绝大部分是球形颗粒的工艺方法，其特征在于，处于熔融态的产品经平面喷嘴或类似形状的孔进行细分，所得颗粒在塔中用气流直接进行热交换而被冷却。

上述方法的优点是可以在同一装置中由熔体生产粉末，所得粉末具有所需的尺寸大小，没有灰尘，呈现球形，因而具有优异的流动性。

进行细分的液相中，水含量为 0wt.%—5wt.%，优选为 0wt.%—0.5wt.%，更优选为 0wt.%—0.1wt.%；温度为高于熔点至 250°C，优选为 130°C—170°C。此处可以用 50 μm—300 μm 的孔在 0.1 巴至 20 巴的喷射压力下产生喷流。优选在入口段的入口侧配有圆柱形孔，以利于流动。孔的纵轴可以按需要取向，优选向下与地球重力场平行，或向上与垂直面成 10°—60° 的角度，优选 20°—40° 的角度。射流因波浪板分散的不稳定而被分散，或优选采用层状板分散射流。

本发明一种特别优选的变化形式包括用振动能激发用于生产熔滴的喷嘴、喷嘴板、可以收集上述熔滴的装置，或者熔体本身，振动频率在 100 Hz 至 1 MHz 之间，优选在 1 kHz 至 30 kHz 之间，以及为此目的基于磁场和电场交互作用的振动系统，或基于利用压电效应的振动系统。这种激发会产生特别窄的熔滴粒径分布范围。

制得的熔滴可以用气流直接进行热交换，直到其凝固和/或冷却。例如，液氮可以用作进行冷却的气体。另外，也可以在外部热交换器中（见图 1（7））用冷却水或冷水进行间接冷却。如果气体和熔滴同向流动，那



么固化要比逆流操作相对加快。

在另一个实施方案中，气体与熔滴逆向流动，并将至少外部已凝固的熔滴收集于塔底的流化床中。该流化床采用同一气流进行流化。流化床中的颗粒优选是与所制得的颗粒相同的颗粒。由于流化床提供了可以进行彻底的固化和冷却的滞留时间，因而可以降低滴降高度。气体用冷水或冷却卤水间接换热冷却，并可循环使用。在一特别优选的方案中，气流与熔体流的质量比为 40: 1—80: 1。

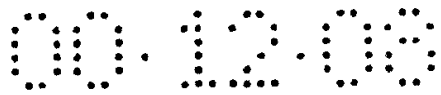
另外，还可以将至少外部已凝固的熔滴收集于一水平的流化床装置中。该装置可以细分成多个区，使得可以在其中进行后干燥和/或冷却。制得的粉粒只要一达到其最后强度，就可将其卸出，而且还可任选地经过一冷却器（见图 1（5）），然后进行筛分和包装。

粉粒基本上是球形的，其堆密度 $>750 \text{ kg/m}^3$ ，优选 $>800 \text{ kg/m}^3$ ，粒径分布为 $50 \mu\text{m}—1000 \mu\text{m}$ ，优选为 $150 \mu\text{m}—700 \mu\text{m}$ ，更优选为 $200 \mu\text{m}—600 \mu\text{m}$ 。一般情况下，粒径 $<100 \mu\text{m}$ 的部分最多为 0.5%，优选为 $<0.2\%$ 。

尽管对于不是按形成熔滴的工艺制成的烟酰胺，它会产生附聚，而且会因其强烈的吸湿性而丧失其流动性，但按本发明制成的烟酰胺粉末却没有显示出这类性质。

可以采用某些添加剂对含烟酰胺的粉末进行进一步的改性，或者说有目的地改善其性质。在这一方面可能使用的优选的添加剂是柠檬酸单水合物、正磷酸、硬脂酸镁、棕榈酸、糊精、甲基丙烯酸酯树脂（Degalan LP）、乙酸纤维素、乙基纤维素、蔗糖或这些物质的混合物。例如已经发现用柠檬酸和磷酸处理过的烟酰胺产品，其储运性质会产生有利的改善。产生这种效果的优选的添加剂浓度是相对于烟酰胺为 0.01wt.%—5wt.%，更优选的浓度约为 1wt.%。

上述浓度较低时比较有利，因为希望活性物质的含量尽可能地高。



另外，所述的添加剂具有一定的营养价值，因为它们不仅会改善烟酰胺的性质，而且在相应的饲料配方中引入了其它有价值的物质，从而形成了这一优点。

附聚倾向的对比以及衡量流动性的休止角的对比表明，与常规的无定形烟酰胺相比，烟酰胺粉末有明显的改进，如实施例 5 所示。对比表明，常规烟酰胺最大的休止角为 39° ，而未处理的烟酰胺粉末和用柠檬酸单水合物处理过的烟酰胺粉末的最小休止角分别为 20° 和 22° ，因而它们具有很好的流动性（见表 2）。

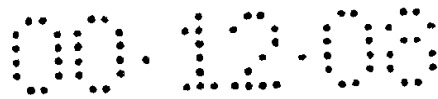
未处理过的常规烟酰胺具有最大的附聚倾向，采用压力活塞实验中的重量来表示，在极端的气候条件下为 7.2 kg，或者在标准条件下为 4.0 kg（表 2）。

用柠檬酸单水合物处理过的烟酰胺粉末和未处理的烟酰胺粉末的最低附聚值分别为 0.9 kg 和 1.2 kg。在标准条件下，用正磷酸处理过的物质只有 0.5 kg，而未处理的烟酰胺粉末为 0.6 kg。这表明，与常规产品相比，其改进显著。定性评估（见表 3）示出了添加剂另外的优点。

尽管未处理的含烟酰胺的粉末在与塑料包装材料直接接触时有产生静电的倾向，这可以通过在塑料表面一定程度的粘附定性地表示出来，但用正磷酸或无水柠檬酸处理过的材料无表面粘附。这样处理后，对于通常的塑料包装材料来说，含烟酰胺的粉末的储运性能有了明显的改进。

添加剂既可在成型步骤前加入到烟酰胺熔体中，也可加入到最终的烟酰胺产品中。添加时既可采用纯物质的形式，也可采用悬浮液或溶于适当溶剂中的溶液的形式。

在已经成形的烟酰胺粉末中进行添加时，优选采用浓缩或稀释的形式直接加入到流化床中，这样可以省去另外的调配步骤。而且，在直接加入到流化床时，所用添加剂的量更小，一般在 0.05%—2.5%，而对于



加入到熔体中的情况，优选的添加量范围是 0.05%—5%。

如对比例 6 所示，即使对于常规的无定形烟酰胺产品，添加剂也会降低其在极端气候条件下的附聚倾向。而添加剂倾向于削弱其流动性（见表 5），流动性可由休止角推算出来。因而，在含烟酰胺的粉末中使用添加剂似乎特别有利。

图 1 是本发明制备烟酰胺粉末方法的流程图，其中，1—烟酰胺熔体，2—熔体泵，3—喷嘴装置，4—流化床，5—产物冷却器，6—筛分器，7—循环气体冷却器，8—通风器，9—循环气体供料，10—循环气体过滤器，11—循环气体排空阀，12—过大的颗粒，13—产品。

本发明提供的烟酰胺产品，与以前的常规产品相比具有显著的优点，特别是其具有改进的流动性、降低的附聚倾向以及更稳定的储运性能。

实施例 1

温度为 145℃ 的烟酰胺熔体，在高于大气压 0.4 巴的喷入压力下，垂直向下流经孔径为 200 μm 的多孔板，形成熔滴。其质量流率为 0.7 kg/h。用液氮固化和冷却熔滴，然后收集，进行筛分，其中粒径大于 710 μm 的部分占 55wt.%，大于 355 μm 的部分占 44wt.%，大于 125 μm 的部分占 1wt.%。得到的产品具有球形和很好的流动性。

实施例 2

在高于大气压 0.4 巴的喷入压力下，经孔径为 200 μm 的平面喷嘴，产生熔融的烟酰胺喷射流。该熔体的出口温度为 160℃。喷射流的方向是沿距水平面 60° 的角度向上喷射；在其顶点处使其分散成熔滴，并于塔中用逆流空气进行冷却。滴降的高度为 13 m。每次试验结束后从塔底的流化床中卸出所得产品。



产品总量为 5.5 kg，其中，粒径在 $125\ \mu\text{m}$ — $355\ \mu\text{m}$ 之间的为 348 g
粒径在 $355\ \mu\text{m}$ — $710\ \mu\text{m}$ 之间的为 1079 g
粒径在 $710\ \mu\text{m}$ — $1000\ \mu\text{m}$ 之间的为 3468 g
粒径在 $1000\ \mu\text{m}$ — $1250\ \mu\text{m}$ 之间的为 640 g
产品主要为球形，略带扁平，具有很好的流动性。

实施例 3

在一连续运行、无空气循环的装置中，温度为 170°C 的烟酰胺熔体，在高于大气压 4.5 巴的喷射压力下，垂直向下流经孔径为 $200\ \mu\text{m}$ 的平面喷嘴，形成熔滴。由该喷嘴在塔中产生流速为 $0.33\ \text{m/s}$ 的向上物流。喷嘴喷头处的气体温度为 14°C ；滴降高度约为 20 m。产品具有很好的流动性，其堆密度至少为 $790\ \text{kg/m}^3$ ，可以连续地从塔底流化床中卸出。72wt.% 的粒状产品小于 $630\ \mu\text{m}$ ，只有 1wt.% 的产品小于 $200\ \mu\text{m}$ 。

实施例 4

在一连续运行、有空气循环、其余与实施例 3 相同的装置中，温度为 150°C 的烟酰胺熔体，在高于大气压 7.9 巴的喷射压力下，垂直向下流经孔径为 $150\ \mu\text{m}$ 的平面喷嘴，形成熔滴。由该喷嘴在塔中产生流速为 $0.40\ \text{m/s}$ 的向上物流。气体入口处温度为 10°C ；在 0°C 的露点温度下得到粒径小于 $630\ \mu\text{m}$ 的占 80wt.%、无小于 $200\ \mu\text{m}$ 颗粒的产品。产品也具有很好的流动性，其堆密度至少为 $760\ \text{kg/m}^3$ 。

实施例 5

按实施例 4 制得的烟酰胺用各种添加剂进行表面处理。

将一定量的各种添加剂的溶液喷洒到 ERWEKA 造粒锅内（直径 40 cm）



(ERWEKA 有限公司, 63130 Heusenstamm), 然后将产物在一喷水抽空的干燥箱内干燥。所用添加剂的量使其达到 1wt.% 的浓度 (见表 1)。

然后产物相对于未处理的材料进行对比评估。

结果示于表 2 和 3 中。

产品评估方法的描述:

堆密度 : 用量筒测量

休止角 : 将金属筛 (1000 μm) 固定于固体金属圆柱体 ($h=80\text{ mm}$, $D=50\text{ mm}$) 60 mm 的上方处。金属筛中放置约 50 g 的烟酰胺, 用塑料刮刀手动慢慢压之, 使其通过筛子。通过筛子的粉末在圆柱体上形成一均匀的锥体。测量锥体的高度。所测粉末的角度可以由锥体高度 (H, mm) 和金属圆柱体的直径计算出来:

$$\text{锥体角度 } (^{\circ}) = \text{arc tag}(H/25),$$

其中, $H = \text{锥体高度 (mm)} = \text{总高度} - 80\text{ mm}$

例如, 休止角模拟了仓库中的锥体。休止角越小, 其流动性越好。

附聚倾向: 在极端的气候条件下的试验:

称出 40 g 烟酰胺放入不锈钢圆柱筒中 (内径 50 mm), 用其相应的芯子压盖, 并在其上放置一 2 kg 的砝码。将此压力活塞置于气候试验箱内 24 小时, 该箱内温度为 40°C , 相对湿度为 92%。然后用压力试验机测定破坏所得压片的力量。测定的值越低, 其附聚倾向就越低。

室温下的试验:

上面所述的压力活塞置于通常的室温和湿度的试验台

00.12.08

上 12 天。

目视评估/

静电情况： 参阅表 3

实施例 6

常规烟酰胺加入添加剂

常规的烟酰胺（结晶粉末）（Degussa-Huels）按实施例 5 所述的类似方式用各种添加剂进行表面处理。

测试的进程示于表 4，测试的结果示于表 5。



表 1 试验进程

	未处理的烟酰胺球形粉末	用 1% 正磷酸处理过的烟酰胺球形粉末	用 1% 柠檬酸处理过的烟酰胺球形粉末	用 1% 柠檬酸单水合物处理过的烟酰胺球形粉末
试验序号	1	2	3	4
烟酰胺的起始量 (g)	400	400	400	400
助剂	无	85% 的 H_3PO_4	4 g 无水柠檬酸	4.4 g 柠檬酸单水合物
喷洒溶液	n/a	5.1 g 纯物质	4 g 无水柠檬酸 + 70 ml 无水乙醇 (透明溶液)	4.4 g 柠檬酸单水合物于 300 ml 二乙醚中 (略混)
转速 (rpm)	n/a	190—250	250	250—300
试验进程	未处理, 于 30—40°C 喷水抽空干燥, 过夜	配压缩空气的 DESAGA 玻璃喷洒器, 时间 15 分钟, 于 30—40°C 喷水抽空干燥, 过夜	Preval 喷洒器, 时间 45 分钟, 于 30—40°C 喷水抽空干燥, 过夜	配压缩空气的 DESAGA 玻璃喷洒器, 时间 45 分钟, 于 30—40°C 喷水抽空干燥, 过夜

注: 转速 (rpm) = 每分钟的转数



表2 堆密度、休止角和附聚倾向的试验结果

	常规的烟酰胺, Degussa-Huels (批号 36980)	未处理的烟酰胺球形粉末	用 1% 正磷酸处理的烟酰胺球形粉末	用 1% 柠檬酸处理的烟酰胺球形粉末	用 1% 柠檬酸单水合物处理的烟酰胺球形粉末
试验序号	n/a	1	2	3	4
堆密度 (kg/m ³)	609	801	764	763	793
休止角	39°	20°	26°	28°	22°
附聚倾向, 极端气候条件下测试 (kg)	7.2	1.2	2.3	2.4	0.9
附聚倾向, 室温条件下测试 (kg)	4.0	0.6	0.5	1.6	1.3

注: 极端气候条件下测试=压力活塞, 40°C, 92%相对湿度, 24 小时

室温条件下测试=压力活塞, 室温, 通常湿度, 12 天



表3 目视评估结果：流动性和静电

	未处理的烟酰胺球形粉末	用1%正磷酸处理过的烟酰胺球形粉末	用1%柠檬酸处理过的烟酰胺球形粉末	用1%柠檬酸单水合物处理过的烟酰胺球形粉末
试验序号	1	2	3	4
流动性—目视评估： 室温下于密封的干燥玻璃罐中储存两个周	球形粉末成团，比对比实施例3中的明显紧密	完全可流动	球形粉末有点成团，移动时立即破碎	完全可流动
静电—目视评估： 在500 ml的PETG瓶中的起始重量为40g	摇动后，瓶壁上粘附一层颗粒	瓶壁上没有粘附颗粒； 没有检测到静电现象	瓶壁上没有粘附颗粒； 没有检测到静电现象	摇动后，瓶壁上粘附一层颗粒

注：PETG=聚对苯二甲酸乙二醇酯共聚物

表 4 试验进程

	常规的烟酰胺, Degussa-Huels (批号 29762)	常规的烟酰胺, 用 1%的正磷酸 处理过	常规的烟酰胺, 用 1%的柠檬酸 处理过
试验序号	5	6	7
烟酰胺的起始量 (g)	100	200	100
助剂	无	85% H_3PO_4	无水柠檬酸
喷洒溶液	n/a	2.5 g 纯物质	1 g 无水柠檬酸 + 50 ml 无水乙醇 (透明溶液)
转速 (rpm)	n/a	190	200-400
试验进程	未处理, 于 30— 40°C 喷水抽空干 燥, 过夜	配压缩空气的 DESAGA 玻璃喷 洒器, 时间 15 分钟, 于 30—40 °C 喷水抽空干 燥, 过夜	Preval 喷洒器, 慢速喷洒, 时间 120 分钟, 于 30 —40°C 喷水抽空 干燥, 过夜

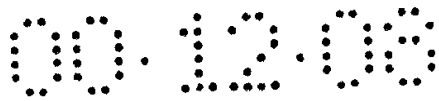


表 5 附聚倾向的试验结果

批号	常规的烟酰胺, Degussa-Huels (批号 29762)	常规的烟酰胺, 用 1%的正磷酸 处理过	常规的烟酰胺, 用 1%的柠檬酸 处理过
试验序号	5	6	7
附聚倾向: 在极 端的气候条件下 测试 (kg)	5.0	2.1	2.2
休止角 (°)	33.0	36.0	37.0

注: 极端气候条件下的测试=压力活塞, 40°C, 92%相对湿度, 24 小时

说明书附图

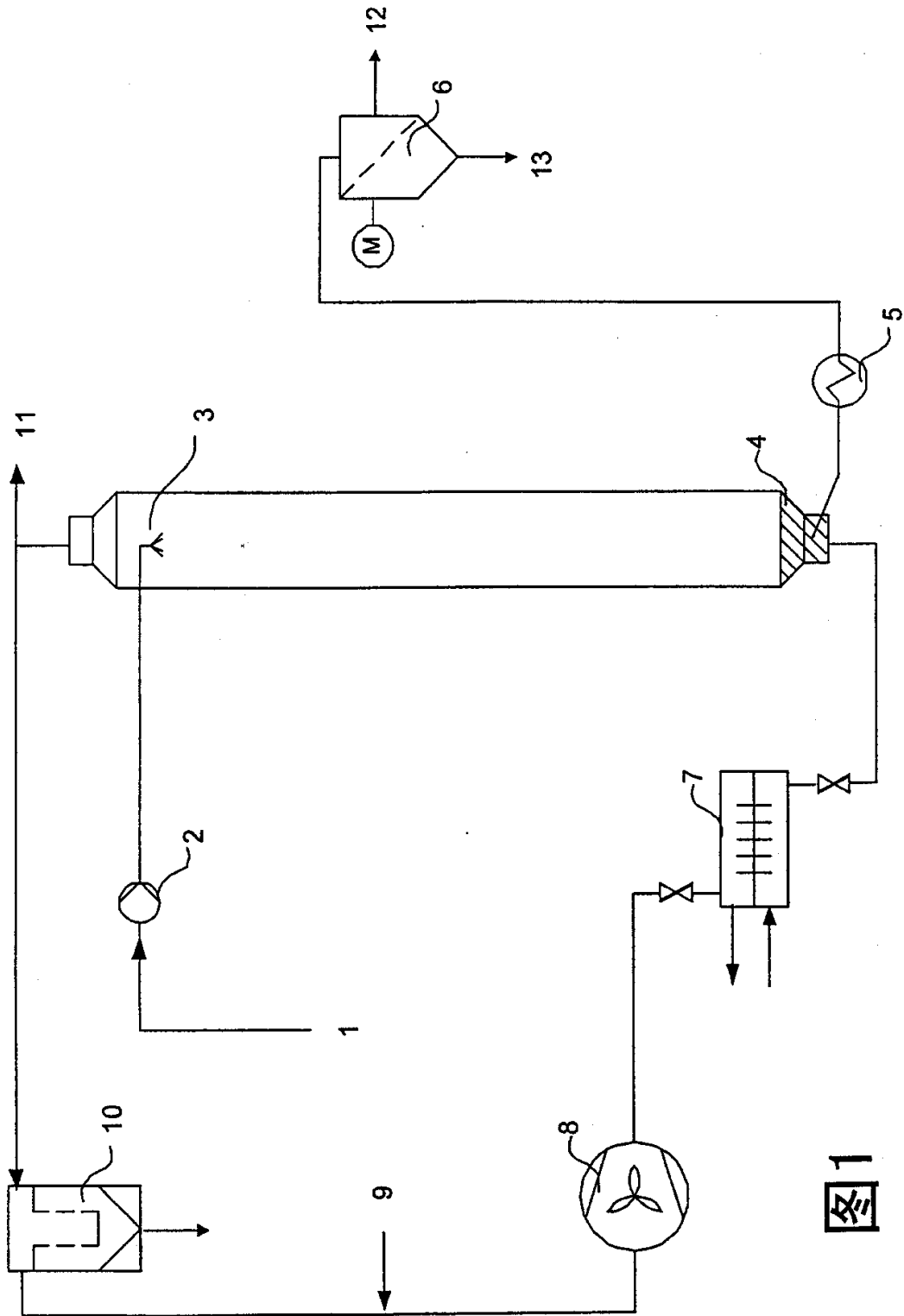


图1