



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106029609 A

(43)申请公布日 2016.10.12

(21)申请号 201580004187.5

(74)专利代理机构 北京市金杜律师事务所
11256

(22)申请日 2015.01.07

代理人 陈文平 吕小羽

(30)优先权数据

61/925,346 2014.01.09 US

(51)Int.Cl.

C05C 9/00(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

C05D 9/02(2006.01)

2016.07.08

C05F 11/00(2006.01)

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2015/050176 2015.01.07

(87)PCT国际申请的公布数据

W02015/104296 EN 2015.07.16

(71)申请人 国际壳牌研究有限公司

地址 荷兰海牙

(72)发明人 R·A·加西亚马丁内斯

C·P·阿莱 K·J·赫特

C·J·英格尔兹比 C·托马兹

权利要求书1页 说明书5页

(54)发明名称

具有改善硬度的尿素肥料

(57)摘要

本发明公开了一种尿素肥料,其具有分散于整个肥料中的木质素化合物和单质硫并具有改善的硬度。

1. 木质素化合物和单质硫用于制备尿素肥料的用途, 所述尿素肥料具有分散于整个肥料中的木质素化合物和单质硫并具有改善的硬度。

2. 根据权利要求1所述的木质素化合物和单质硫的用途, 其中所述木质素化合物是木质素磺酸盐。

3. 根据权利要求2所述的木质素化合物和单质硫的用途, 其中所述木质素化合物是木质素磺酸钙。

4. 根据前述任一项权利要求所述的木质素化合物和单质硫的用途, 其中所述木质素化合物以基于所述尿素肥料的重量至少0.25wt%的量存在。

5. 根据权利要求4所述的木质素化合物和单质硫的用途, 其中所述木质素化合物以基于所述尿素肥料的重量至少0.75wt%的量存在。

6. 根据前述任一项权利要求所述的木质素化合物和单质硫的用途, 其中所述尿素肥料包含基于所述尿素肥料的重量50-99wt%的尿素和1-25wt%的单质硫。

7. 根据前述任一项权利要求所述的木质素化合物和单质硫的用途, 其中所述尿素肥料包含一种或多种选自下组的附加肥料组分: 钾、磷、氮、硼、硒、钠、锌、锰、铁、铜、钼、钴、钙、镁及其组合。

8. 一种尿素-硫肥料组合物, 其包含50-99wt%的尿素、1-25wt%的单质硫和0.1-5wt%的木质素化合物, 其中所述重量百分数均基于所述肥料组合物的重量, 并且所述木质素化合物和所述单质硫分散于整个肥料中。

9. 根据权利要求8所述的肥料组合物, 其包含一种或多种选自下组的附加肥料组分: 钾、磷、氮、硼、硒、钠、锌、锰、铁、铜、钼、钴、钙、镁及其组合。

具有改善硬度的尿素肥料

发明领域

[0001] 本发明提供一种尿素肥料,其具有改善的物理性能,特别是具有改善的硬度和理想地还具有改善的耐磨性和耐冲击性。

背景技术

[0002] 尿素通常用作肥料,向植物供应氮。尿素颗粒通常易碎,碎裂成较小的颗粒,并在贮存、运输和使用过程中产生大量的灰尘。

[0003] US4,587,358公开了尿素颗粒的物理性质可通过掺入甲醛得到改善,或者更期望地从安全角度考虑,通过掺入木质素磺酸盐如木素磺酸钙得到改善。US4,676,821公开了一种含有木质素磺酸钙并且额外具有单质硫(elemental sulphur)涂层的尿素颗粒。硫涂层导致尿素肥料的受控的溶解速率。

[0004] 本发明人寻求制备具有改善的物理性能、特别是改善的硬度的尿素肥料。

[0005] 发明概述

[0006] 因此,本发明提供了木质素化合物和单质硫用于制备尿素肥料的用途,所述尿素肥料具有分散于整个肥料中的木质素化合物和单质硫并具有改善的硬度。

[0007] 本发明还提供了一种尿素-硫肥料组合物,其包含50-99wt%的尿素、1-25wt%的单质硫和0.1-5wt%的木质素化合物,其中所述重量百分数基于所述肥料组合物的重量,并且其中所述木质素化合物和所述硫分散于整个肥料中。

[0008] 本发明人已经认识到,分散于整个尿素肥料中的硫和木质素化合物的组合可以改善肥料的物理性能,特别是当所述组分以50-99wt%的尿素、1-25wt%的单质硫和0.1-5wt%的木质素化合物的量存在时。

[0009] 发明详述

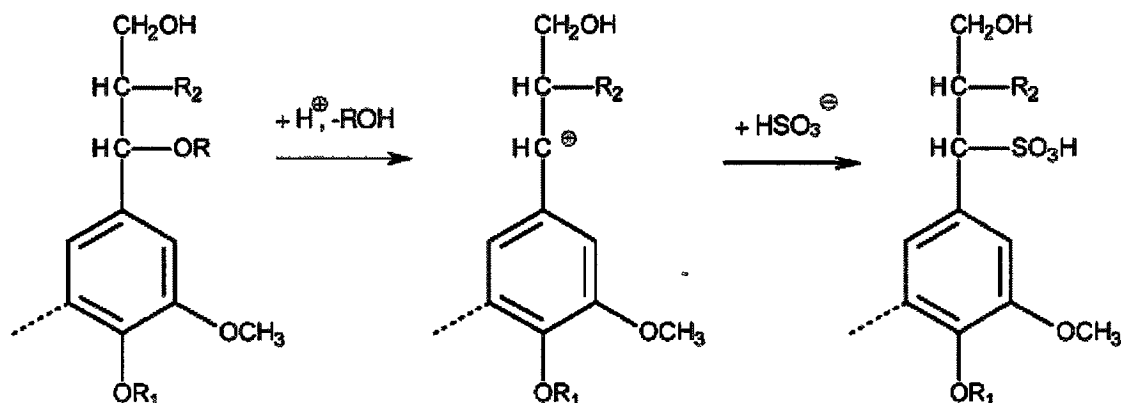
[0010] 在本发明中,木质素化合物被掺入尿素-硫肥料中。

[0011] 所述木质素化合物适宜地为木质素磺酸盐。木质素磺酸盐的实例包括木质素磺酸铵、木质素磺酸钠、木质素磺酸钙和木质素磺酸钾。优选的是,所述木素磺酸盐是木质素磺酸钙。

[0012] 木质素化合物来源于木质素,所述木质素发现于植物例如树木的细胞物质中。

[0013] 木质素包含聚合的丙基苯酚取代的部分,其通过苯氧基团在碳骨架的不同位置互相结合。木质素磺酸盐可以通过亚硫酸盐工艺由木质素产生,其中合适的原料(如木材)在140-170℃下利用亚硫酸氢钙的水溶液在酸性条件下被消化。苄基正离子在所述条件下形成,并由亚硫酸根离子淬灭,以产生分离的磺化衍生物。

[0014]

[0015] $\text{R}=\text{H}$ 、烷基、芳基[0016] $\text{R}_1=\text{H}$ 、相邻的木质素单元[0017] $\text{R}_2=\text{相邻的木质素单元}$

[0018] 该工艺的细节描述于,例如,Monomers,Polymers and Composites from Renewable Resources M.N.Belgacem,A.Gandini;Elsevier,2008,225-241。

[0019] 根据反应条件的属性,产生的木质素磺酸盐可含有化学连接于木质素磺酸盐分子骨架的碳水化合物组分。这种材料得以作为糖化木质素磺酸盐进行商业应用,其取决于制造条件可以例如具有高达35wt%的碳水化合物含量。糖化木质素磺酸盐混合物的醇发酵或通过超滤的选择性化学处理可用于除去糖组分,以产生脱糖的木质素磺酸盐。

[0020] 可用在本发明中的木质素磺酸盐可以是糖化木质素磺酸盐或脱糖木质素磺酸盐,可来源于软木或硬木原料。

[0021] 例如,来源于硬木的糖化木质素磺酸盐和来源于软木的脱糖木质素磺酸盐已被发现是特别有用的。

[0022] 优选地,所述木质素磺酸盐中的碳水化合物含量,如通过TAPPI测试方法T249cm-85(包括酸处理,随后用气相色谱法分析)测定的那样,可以为至多35wt%,更优选至多15wt%,甚至更优选至多5wt%。

[0023] 所述木质素磺酸盐的分子量可以有相当大的变化,并且可以是,例如,在7000-35000道尔顿,优选12000-28000道尔顿的范围内。

[0024] 术语木质素磺酸盐还包括不同离子的混合盐,如木质素磺酸钾/钠或木质素磺酸钾/钙。

[0025] 基于尿素肥料组合物的重量,肥料中木质素化合物的量适宜地至少为0.05wt%,优选至少为0.1wt%,更优选至少为0.25wt%,且最优选0.75wt%。木质素化合物的量适宜地小于10wt%,更优选小于5wt%,且最优选小于1.5wt%。

[0026] 基于尿素肥料组合物的重量,肥料中尿素的量适宜地至少为50wt%,优选至少为60wt%,且更优选75wt%。尿素的量适宜地小于99wt%,且更优选小于95wt%。

[0027] 在所述尿素-硫肥料中的单质硫可以通过Claus工艺得到的高纯度($>99.9\%$ S)化学硫。然而,也可以使用显著较低纯度的单质硫。这些单质硫的实例为通过硫熔化和过滤操作得到的硫滤饼和通过各种化学和生物 H_2S 气体去除工艺得到的硫。通常,此硫源可以包含30-99.9wt%、优选50-99.5wt%、更优选60-99.0wt%范围内任何量的硫,余量包含石灰、

石膏、硅、铁和其他痕量物质。

[0028] 基于尿素-硫肥料组合物的重量,肥料中单质硫的量适宜地至少为1wt%,且优选至少为3wt%。硫的量适宜地小于50wt%,更优选小于25wt%,且最优选小于7wt%。

[0029] 通过考虑需要多少木质素化合物和硫来改善尿素肥料的硬度对比这些组分的成本来确定木质素化合物和硫的优选量。

[0030] 所述木质素化合物和单质硫分散于整个肥料中。本发明人所述“分散于整个”肥料的意思是所述木质素化合物和所述单质硫均匀地分散于整个的所有肥料中,即,既不只在肥料颗粒的表面处,也不只在肥料颗粒的核心处。所述硫涂覆于尿素的表面上是不希望的。本发明人认为,分散于整个尿素基质中的硫使尿素晶体的结构产生破裂,从而减小脆性并改善硬度。所述单质硫的平均粒径适宜地小于50 μm ,优选小于20 μm 。适宜地,所述单质硫的平均粒径大于2 μm ,且优选大于5 μm 。

[0031] 所述尿素肥料可以包括额外的植物营养素。该植物营养素可以选自,但不限于钾、磷、氮、硼、硒、钠、锌、锰、铁、铜、钼、钴、钙、镁和它们的组合。这些营养素可以以单质形式或以盐的形式如氧化物、氢氧化物、硫酸盐、硝酸盐、卤化物或磷酸盐的形式提供。额外的植物微量营养素的量取决于所需的肥料的种类而通常在0.1-30wt%的范围内,优选在0.5-20wt%的范围内,基于肥料的总重量。

[0032] 所述肥料可以通过包括以下步骤的工艺制备:

[0033] (a)提供包括液体尿素的第一液流;

[0034] (b)提供包含液体单质硫的第二液流;

[0035] (c)在木质素化合物的存在下,将所述第一液流和所述第二液流在混合装置中混合,以形成包含涂覆有木质素化合物层的微囊化的单质硫颗粒的乳液,其中应用大于135 $^{\circ}\text{C}$ 的温度,此温度将混合装置中的单质硫和尿素保持在基本上液体形式;和

[0036] (d)使步骤(c)中获得的乳液经受一个或多个进一步的处理步骤,以获得尿素-硫肥料。

[0037] 在步骤(c)中使用了混合装置。步骤(c)中待使用的混合装置可适宜地为分散磨机,其中转子在开槽定子或静态混合器内转动。优选地,所述混合装置为分散磨机。

[0038] 在步骤(c)中,可以添加一种或多种额外的植物营养素和/或消泡剂。

[0039] 在步骤(d)中,使步骤(c)中得到的乳液经受一个或多个进一步的处理步骤,以获得尿素-硫肥料。所述一个或多个进一步的处理步骤包括使所述乳液经受成形工艺以获得尿素-硫肥料。所述成形工艺可以适当地为造粒工艺(granulating process)、粒化工艺(prilling process)、压实工艺(compaction process)、片剂成形工艺或压缩工艺(compressing process)。

[0040] 步骤(c)中得到的单质硫颗粒的乳液可与一种或多种其它组分合并以获得乳液和一种或多种其它组分的混合物,并且其在步骤(d)可经受成形工艺。所述一种或多种其它组分可以是其它肥料产品。例如,磷酸盐岩在被供应到步骤(d)的成形工艺之前,可以被添加至单质硫颗粒的乳液中,从而提供尿素-硫-磷酸盐岩肥料。或者,氯化钾在被供应到步骤(d)的成形工艺之前,可以被添加至单质硫颗粒的乳液中,从而提供尿素-硫-KCl肥料。在一个实施方式中,磷酸在其热的时候并且在其被供应至步骤(d)的成形工艺之前,可以被添加到单质硫颗粒的乳液中。磷酸会与尿素反应,从而提供尿素-磷酸盐-硫肥料。在另一个实施

方案中,通过(在肥料成形之前)将尿素-硫乳液添加入NPK肥料生产工艺中或通过将尿素-硫肥料与NPK肥料的颗粒共混,可将尿素-硫乳液或成形的尿素-硫肥料与NPK肥料合并。

[0041] 可以掺入尿素-硫肥料中的其他材料是粘土如膨润土。适宜地,粘土在被供应到步骤(d)的成形工艺之前,可以被添加到单质硫颗粒的乳液中。

[0042] 本发明使本领域技术人员能够制备具有改善的硬度的肥料,即通过使用木质素化合物和单质硫来制备具有分散在整个肥料中的木质素化合物和单质硫的尿素肥料,本领域技术人员可以制备与在其它方面相同但不具有分散在整个肥料中的木质素化合物和单质硫的肥料相比,硬度更大的肥料。硬度可使用IFDC S-115试验(如国际肥料发展中心的肥料物理性质测定手册(the Manual for Determining Physical Properties of Fertilizer)中所描述的)来测量。根据本发明制备的肥料也可具有改善的耐磨性(使用IFDC S-116和S-117试验测量)、改善的耐冲击性(使用IFDC S-118试验测量)以及改善的结块趋势(使用IFDC S-105和S-106试验测量)。

[0043] 本发明现在将通过实施例的方式展示,但所述实施例不旨在限制本发明。

实施例

[0044] 利用位于Muscle Shoals,Alabama的国际肥料发展中心(IFDC)的转鼓造粒试验设备,由新鲜重熔尿素、新鲜熔融单质硫以及各种添加剂进行不同肥料的造粒。

[0045] 将新鲜熔融尿素(得自PCS源的微粒化尿素)、新鲜熔融硫(得自市售的片状加拿大硫)和市售的木质素磺酸钙产品泵入一个混合装置,以产生熔融硫在熔融尿素中的稳定乳液。所述的稳定的乳液与造粒助剂混合并使用标准的转鼓造粒设备造粒,所述转鼓造粒设备由转鼓造粒机、旋转冷却器、一系列筛子和破碎机、产品出口带和内部固体回收带组成。

[0046] 产生了硫、尿素和木质素磺酸钙的各种组合,由IFDC实验室使用来自IFDC肥料物理性质测定手册(the IFDC Manual for Determining Physical Properties of Fertilizer)(IFDC R-10)的标准IFDC程序来评估所述粒状产品的各种物理性质。结果示于表1:

[0047] 表1

[0048]

		比较例 1	比较例 2	实施例 1
化学组成	N	47%	40%	40%
	S (单质)	0%	13%	14%
	木质素磺酸钙	0.0%	0.0%	0.2%
粉碎强度	平均粉碎强度 kg/粒	2.43	1.76	2.88
	范围, kg/粒	1.00-4.00	1.15-2.85	1.70-4.70
水分吸收/渗透	水分吸收, mg/cm ²	256	311	311
	水分渗透, cm	12.0	10.0	7.2
	持水能力, mg/cm ³	21	31.1	43
	持水能力, %	3.3	4.3	5.9
	颗粒完整性 (湿)	好	差	优

[0049] 在无木质素磺酸钙的存在下,与尿素相比,向尿素颗粒添加精细碎裂的单质硫确实对肥料的物理性能有一些积极的和一些消极的影响。例如,比较例2的水分吸收、水分渗透以及持水能力优于比较例1的那些,但其粉碎强度和其颗粒完整性(湿)劣于比较例1的那些。基于上述分析,不能清楚地表明精细碎裂的硫独自升高或降低尿素的物理性质的品质。

[0050] 在木质素添加剂的存在下,与纯尿素相比,向尿素颗粒添加精细碎裂的单质硫产生了具有更优物理特性的颗粒。实施例1所有被研究的物理性质均优于比较例1的那些,并且等于或优于比较例2的那些。本发明人已发现,分散于整个尿素肥料中的硫和木质素化合物的组合可以改善肥料的物理性质。