

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

OPIS PATENTOWY 97269

CZYTELNIKA

Urząd Patentowy

MKP C05c 1/02

Int. Cl² C05C 1/02

**Patent dodatkowy
do patentu _____**

Zgłoszono: 17.12.74 (P. 176537)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 08.05.76

Opis patentowy opublikowano: 30.12.1978

Twórcy wynalazku: Zbigniew Szopa, Wojciech Jerzykiewicz, Mirosław Młynarczyk,
Janusz Pandel, Ernest Pieczora, Zbigniew Krasnodębski
Uprawniony z patentu: Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej „Blachownia”,
Zakłady Azotowe, Kędzierzyn (Polska)

Środek antyzbrylający

Przedmiotem wynalazku jest środek antyzbrylający dla produktów sypkich, pylistych i higroskopijnych, zwłaszcza dla nawozów sztucznych i ich mieszanek.

Produkty przemysłu chemicznego nieorganicznego i organicznego jak również wyroby innych pokrewnych przemysłów otrzymuje się dość często w postaci materiału sypkiego przechowywanego w magazynach luzem względnie w opakowaniach papierowych lub z tworzyw sztucznych. Od wyrobów tych wymaga się aby zachowały one postać luźną i aby nie ulegały zbrylaniu, gdyż utrudnia to lub wręcz uniemożliwia dystrybucję tych produktów, lub jak w przypadku nawozów sztucznych, uniemożliwia ich wysiewanie na polach przy pomocy odpowiednich urządzeń rozsiewających.

Zabiegiem przeciwdziałającym częściowo zbrylaniu się materiałów sypkich i ułatwiającym ich dalszą manipulację jest granulacja, która równocześnie zapobiega niepożądanemu pyleniu się produktu. Zabieg ten nie chroni jednak w sposób skuteczny materiałów sypkich przed zbrylaniem się, szczególnie materiałów higroskopijnych, którymi to własnościami wyróżnia się większość produkowanych przez przemysł nawozów sztucznych. Zagadnienie zapobiegania zbrylaniu się materiałów sypkich rozwiązuje się w przemyśle przez wprowadzenie do materiału sypkiego odpowiedniego środka antyzbrylającego. Środek taki miesza się z materiałem sypkim nieformowanym lub powleka przez natryskiwanie materiał uprzednio zgranulowany.

Jako środki antyzbrylające stosowane są aminy i wieloaminy alifatyczne, ich mieszaniny, sole amin z odpowiednimi kwasami z dodatkiem środków powierzchniowo-czynnych i rozpuszczalników organicznych. Znany jest na przykład z opisu patentowego USA nr 3186828 środek antyzbrylający zawierający w swoim składzie składnik kationowy, rozpuszczalnik oraz środek powierzchniowo-czynny niejonowy. Jako składniki kationowe stosuje się aminy alifatyczne o wzorze RNH_2 lub $R-NH-CH_2-CH_2-CH_2-NH_2$, gdzie R jest alkilem o 6 do 22 atomów węgla, lub też sole wymienionych amin i kwasów solnego, octowego oraz kwasów tłuszczowych zawierających 6–22 atomów węgla w cząsteczce.

Rozpuszczalnikami są oleje mineralne, takie jak nafta, terpentyna oraz nitrle alifatyczne otrzymane przez amonolizę i dehydratację kwasów tłuszczowych, zawierających 6–22 atomów węgla w cząsteczce lub przez

amonolizę i dehydratację mieszaniny kwasów tłuszczowych otrzymanych przez hydrolizę olejów roślinnych, takich jak olej sojowy, olej talowy, olej kokosowy i olej z nasion bawełny.

Składnikiem powierzchniowo-czynnym może być mydło mahoniowe, alkiloarylosulfoniany potasu lub sodu, produkt kondensacji tlenu etylenu z aminami tłuszczowymi, polimery tlenu etylenu z tlenkiem propylenu oraz produkty kondensacji kwasów tłuszczowych z tlenkiem etylenu.

Środek o powyższym składzie наносzony jest na zgranulowane nawozy lub mieszanki nawozowe przez natryskiwanie przy pomocy dysz, po czym produkt poddaje się ewentualnie suszeniu. Środek opisany powyżej chociaż spełnia założony cel i wprowadzony do nawozów sztucznych zapobiega ich zbryleniu, to jednak posiada zasadniczą wadę a mianowicie jest stosunkowo drogi, gdyż do jego sporządzania wykorzystuje się drogie produkty chemiczne.

Celem wynalazku było opracowanie nowego składu środka antyzbrylającego w oparciu o tanie źródło surowcowe, stanowiące dotychczas bezużyteczny odpad procesów syntezy organicznej.

Stwierdzono, że doskonałe efekty antyzbrylające w stosunku do materiałów sypkich wykazuje środek oparty na pozostałości podestylacyjnej produktów uwodornienia nienasyconych lub nasyconych kwasów tłuszczowych, o długości łańcucha węglowodorowego od 8 do 25 atomów węgla w cząsteczce, do odpowiednich alkoholi tłuszczowych lub mieszaniny obu rodzajów pozostałości podestylacyjnej.

Środek według wynalazku składa się z 3–15% wagowych octanu aminy alifatycznej o rodniku węglowodorowym, zawierającym 8–25 atomów węgla i 85–97% wagowych pozostałości podestylacyjnej produktu uwodornienia nienasyconych lub nasyconych kwasów tłuszczowych, o długości łańcucha węglowodorowego od 8 do 25 atomów węgla, do odpowiednich alkoholi tłuszczowych lub mieszaniny obu rodzajów pozostałości podestylacyjnej. Pozostałość podestylacyjna stanowi 5–15% wagowych produktu uwodornienia nienasyconych lub nasyconych kwasów tłuszczowych otrzymanych przez hydrolizę naturalnych tłuszczów pochodzenia zwierzęcego lub roślinnego.

Proces uwodornienia nasyconych kwasów tłuszczowych do odpowiednich alkoholi prowadzi się na katalizatorze Cu-Cr-Ba w temperaturze 290°C i pod ciśnieniem 275–325 atm, podczas gdy proces uwodornienia kwasów nienasyconych również do nasyconych alkoholi, przebiega w obecności katalizatora Zu-Ci w temperaturze 340–360°C i pod ciśnieniem 275–325 atm. Uzyskane w ten sposób produkty uwodornienia poddaje się prostej destylacji pod próżnią rzędu 3–6 mm Hg i w temperaturze 200–265°C otrzymując 85–95% wagowych destylatu, stanowiącego nasycone alkohole tłuszczowe, a resztę stanowi pozostałość podestylacyjna, zawierająca 5–20% wagowych alkoholi tłuszczowych o długości łańcuchów węglowodorowych odpowiadającej łańcuchom wyjściowych kwasów tłuszczowych, 20–45% wagowych dimerów alkoholi tłuszczowych 0,5–5% wagowych kwasów tłuszczowych oraz 25–70% wagowych trimerów alkoholi tłuszczowych i innych wysokocząsteczkowych trudnych do zdefiniowania związków organicznych i polimerów.

Środek antyzbrylający według wynalazku może również obok zdefiniowanej powyżej pozostałości podestylacyjnej i octanu aminy alifatycznej zawierać rozpuszczalnik mineralny. Środek antyzbrylający według wynalazku z udziałem oleju mineralnego jako rozpuszczalnika składa się z 50–92% wagowych określonej wyżej pozostałości podestylacyjnej, z 3–15% wagowych octanów wyższych amin alifatycznych i 5 do 50% wagowych oleju mineralnego.

Środek według wynalazku sporządza się przez wymieszanie w temperaturze 40°C w odpowiednim stosunku wagowym wyżej określonej pozostałości podestylacyjnej z octanem aminy alifatycznej i ewentualnie z rozpuszczalnikiem mineralnym. Otrzymanym środkiem natryskuje się przy pomocy dysz rozpylających w bębnach obrotowych nawóz sztuczny stosując około 1 g środka na 1 kg sypkiego produktu. Następnie spryskany środkiem antyzbrylającym materiał prasuje się przy nacisku prasy z siłą 4 KG/cm² przez 23 godziny, w zmieniającej się temperaturze w ciągu godziny w zakresie 25–45°C i 45–25°C na wypraski w kształcie walca ϕ 30 mm i h = 100 mm. W identyczny sposób sporządza się wypraski z materiału nie natrykiwanego środkiem antyzbrylającym.

Skuteczność działania środka antyzbrylającego ocenia się przez poddanie kontrolowanemu zgniataniu obu rodzajów próbek i oblicza z równania:

$$S = \frac{P_0 - P}{P_0} \cdot 100\%,$$

gdzie:

S — skuteczność

P₀ — nacisk w KG potrzebny do rozgniecenia wypraski z materiału nie natrykanego

P — nacisk w KG potrzebny do rozgniecenia wypraski z materiału potraktowanego środkiem antyzbrylającym.

Oznaczona w ten sposób skuteczność dla środków według wynalazku wahała się w granicach 91–95%.

P r z y k ł a d 1. Sporządzono przez dokładne wymieszanie w temperaturze 40°C 100 g środka antyzbrylającego o składzie 4 części wagowe octanu aminy stearynowej, 48 części wagowych pozostałości po destylacji produktu uwodornienia nienasyconych kwasów tłuszczowych do odpowiednich alkoholi, 48 części wagowych

pozostałości po destylacji produktu uwodornienia nasyconych kwasów tłuszczowych do alkoholi. Otrzymanym środkiem natryskiwano przy pomocy dysz rozpyłowych w bębnach obrotowych saetrzak w ilości 1 g środka na 1 kg saetrzaku. Saetrzak prasowano w wypraski o kształcie walca o wymiarach ϕ 30 mm, h – 100 mm. Formowanie przeprowadzono przez ściskanie saetrzaku w prasie siłą 4 kg przez 23 godziny, w temperaturze zmieniającej się w ciągu godziny w zakresie 25–45°C i 45–25°C.

W identyczny sposób sporządzano wypraski z saetrzaku niespryskiwanego środkiem antyzbrylającym. Wypraski poddawano kontrolowanemu zgniataniu. Skuteczność działania antyzbrylającego obliczano z wzoru:

gdzie:

$$S = \frac{P_0 - P}{P_0} \cdot 100\%$$

S – skuteczność

P_0 – nacisk w KG potrzebny do rozgniecenia wypraski z saetrzaku niespryskiwanego

P – nacisk w KG potrzebny do rozgniecenia wypraski z saetrzaku potraktowanego środkiem antyzbrylającym.

Oznaczona w ten sposób skuteczność wynosiła 92%.

Przykład II. Sporządzono przez wymieszanie w temperaturze 40°C środek antyzbrylający o składzie: 5 części wagowych octanu aminy stearynowej, 95 części wagowych pozostałości po destylacji produktu uwodornienia kwasów tłuszczowych nienasyconych do alkoholi. Skuteczność działania środka oznaczona w przykładzie I wynosiła 93%.

Przykład III. Sporządzono przez wymieszanie w temperaturze 40°C środek antyzbrylający o składzie: 5 części wagowych octanu aminy stearynowej, 95 części wagowych pozostałości po destylacji produktu uwodornienia nasyconych kwasów tłuszczowych do alkoholi. Skuteczność antyzbrylająca środka oznaczona jak w przykładzie I wynosiła 92%.

Przykład IV. Sporządzono przez wymieszanie środek antyzbrylający o składzie: 5 części wagowych octanu aminy stearynowej, 45 części wagowych pozostałości po destylacji produktu uwodornienia nasyconych kwasów tłuszczowych do alkoholi, 50 części wagowych pozostałości po destylacji produktu uwodornienia nienasyconych kwasów tłuszczowych do alkoholi nienasyconych. Skuteczność działania środka wynosiła 95%.

Przykład V. Sporządzono środek antyzbrylający zawierający: 10 części wagowych octanu aminy łojowej, 45 części wagowych pozostałości po destylacji produktu uwodornienia nienasyconych kwasów tłuszczowych do alkoholi, 45 części wagowych pozostałości po destylacji produktu uwodornienia nasyconych kwasów tłuszczowych do alkoholi. Skuteczność działania oznaczona jak w przykładzie I wynosiła 95%.

Przykład VI. Sporządzono przez dokładne wymieszanie środek antyzbrylający o składzie: 5 części wagowych octanu aminy oleinowej, 35 części wagowych pozostałości po destylacji produktu uwodornienia nasyconych kwasów tłuszczowych do alkoholi, 40 części wagowych pozostałości po destylacji produktu uwodornienia nienasyconych kwasów tłuszczowych do alkoholi, 20 części wagowych oleju wrzecionowego. Skuteczność środka, oznaczona jak w przykładzie I, wynosiła 93%.

Przykład VII. Sporządzono środek antyzbrylający o składzie: 10 części wagowych octanu aminy stearynowej, 60 części wagowych pozostałości po destylacji produktu uwodornienia nienasyconych kwasów tłuszczowych do alkoholi, 30 części wagowych oleju wrzecionowego. Skuteczność działania tego środka wynosiła 91%.

Przykład VIII. Sporządzono środek antyzbrylający o składzie: 10 części wagowych octanu aminy stearynowej, 20 części wagowych pozostałości po destylacji produktu uwodornienia nienasyconych kwasów tłuszczowych do alkoholi, 20 części pozostałości po destylacji produktu uwodornienia nasyconych kwasów tłuszczowych do alkoholi, 50 części wagowych oleju wrzecionowego. Skuteczność środka, oznaczona jak w przykładzie I, wynosiła 90%.

Przykład IX. Sporządzono środek antyzbrylający o składzie 15 części wagowych octanu aminy stearynowej, 45 części wagowych pozostałości po destylacji produktu uwodornienia nienasyconych kwasów tłuszczowych do alkoholi, 40 części wagowych pozostałości po destylacji produktu uwodornienia nasyconych kwasów tłuszczowych do alkoholi. Skuteczność otrzymanego środka oznaczona jak w przykładzie I wynosiła 93%.

Przykład X. Sporządzono środek antyzbrylający o składzie 5 części wagowych octanu aminy stearynowej, 45 części wagowych pozostałości po destylacji produktu uwodornienia nienasyconych kwasów tłuszczowych do alkoholi, 45 części wagowych pozostałości po destylacji produktu uwodornienia nasyconych kwasów tłuszczowych do alkoholi, 5 części wagowych oleju wrzecionowego. Skuteczność środka oznaczona jak w przykładzie I wynosiła 90%.

Zastrzeżenia patentowe

1. Środek antyzbrylający dla produktów sypkich, pylistych i higroskopijnych, zwłaszcza dla nawozów sztucznych i ich mieszanek, zawierający w swoim składzie octany amin alifatycznych o rodniku węglowodorowym od 8 do 25 atomów węgla, z n a m i e n n y t y m, że składa się z 3 do 15% wagowych octanu aminy alifatycznej i z 85 do 97% wagowych pozostałości podestylacyjnej produktu uwodornienia nienasyconych lub nasyconych kwasów tłuszczowych, o długości łańcucha węglowodorowego od 8 do 25 atomów węgla, do odpowiednich alkoholi tłuszczowych lub mieszaniny obu rodzajów pozostałości podestylacyjnej, stanowiącej kompozycję zawierającą 5–20% wagowych alkoholi tłuszczowych o długości łańcuchów węglowodorowych odpowiadającej łańcuchom wyjściowych kwasów tłuszczowych, 20–45% wagowych dimerów alkoholi tłuszczowych, 0,5–5% wagowych kwasów tłuszczowych oraz 25–70% wagowych trimerów alkoholi tłuszczowych i innych wysokocząsteczkowych związków organicznych i polimerów.

2. Środek antyzbrylający dla produktów sypkich, pylistych i higroskopijnych, zwłaszcza dla nawozów sztucznych i ich mieszanek, zawierający w swoim składzie octany wyższych amin alifatycznych o rodniku węglowodorowym od 8 do 25 atomów węgla i olej mineralny, z n a m i e n n y t y m, że składa się z 50 do 92% wagowych pozostałości podestylacyjnej produktu uwodornienia nienasyconych lub nasyconych kwasów tłuszczowych, o długości łańcucha węglowodorowego od 8 do 25 atomów węgla, do odpowiednich alkoholi tłuszczowych lub mieszaniny obu rodzajów pozostałości podestylacyjnej, stanowiącej kompozycję zawierającą 5–20% wagowych alkoholi tłuszczowych o długości łańcuchów węglowodorowych odpowiadającej łańcuchom wyjściowych kwasów tłuszczowych, 20–45% wagowych dimerów alkoholi tłuszczowych, 0,5–5% wagowych kwasów tłuszczowych oraz 25–70% wagowych trimerów alkoholi tłuszczowych i innych wysokocząsteczkowych związków organicznych i polimerów, i z 3 do 15% wagowych octanów wyższych amin alifatycznych oraz z 5 do 50% wagowych oleju mineralnego.