

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4108484号
(P4108484)

(45) 発行日 平成20年6月25日(2008.6.25)

(24) 登録日 平成20年4月11日(2008.4.11)

(51) Int.Cl.

C01C 1/248 (2006.01)

F 1

C01C 1/248

請求項の数 13 (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願2002-579370 (P2002-579370)
 (86) (22) 出願日 平成14年4月5日 (2002.4.5)
 (65) 公表番号 特表2004-523461 (P2004-523461A)
 (43) 公表日 平成16年8月5日 (2004.8.5)
 (86) 國際出願番号 PCT/NL2002/000222
 (87) 國際公開番号 WO2002/081374
 (87) 國際公開日 平成14年10月17日 (2002.10.17)
 審査請求日 平成17年4月5日 (2005.4.5)
 (31) 優先権主張番号 01201312.4
 (32) 優先日 平成13年4月9日 (2001.4.9)
 (33) 優先権主張国 歐州特許庁 (EP)

(73) 特許権者 503220392
 ディーエスエム アイピー アセツツ ビ
 ー. ブイ.
 オランダ国, 6411 ティーイー ヘ
 ーレン, ヘット オーバールーン 1
 (74) 代理人 100094318
 弁理士 山田 行一
 (74) 代理人 100123995
 弁理士 野田 雅一
 (74) 代理人 100128381
 弁理士 清水 義憲
 (72) 発明者 ルーマンス-ブイ. ティー. アンカ-
 ナターシャ, アヌーク
 オランダ国, 6042 エルディー ロエ
 ルモンド, ドルプスストラート 84
 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】懸濁物中に存在する硫酸アンモニウム結晶を分級する方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

篩を用いて硫酸アンモニウム結晶を分級する方法において、

原料懸濁物を篩に供給すること、該原料懸濁物は該硫酸アンモニウム結晶を硫酸アンモニウム溶液中に含む、

硫酸アンモニウム結晶を分級することおよび、

該分級中、篩の両面を液体に浸漬したままにすること
を含む方法。

【請求項 2】

篩から透過懸濁物を回収し、該透過懸濁物は、篩の開口部を通って運ばれた硫酸アンモニウム結晶および硫酸アンモニウム溶液を含むこと、ならびに、篩から生成物懸濁物を回収し、該生成物懸濁物は、篩の開口部を通って運ばれなかった硫酸アンモニウム結晶および硫酸アンモニウム溶液を含むこと、を含む請求項 1 記載の方法。 10

【請求項 3】

篩い分け装置が使用され、該篩い分け装置は、第 1 の部屋、第 2 の部屋および篩を含み、
篩は第 1 の部屋と第 2 の部屋との間の仕切りを形成し、かつ、この方法は、

原料懸濁物を第 1 の部屋に導入すること、

第 2 の部屋から透過懸濁物を回収すること、および

第 1 の部屋から生成物懸濁物を回収すること
を含む請求項 2 記載の方法。

【請求項 4】

篩の両面を液体に浸漬したままにするように、第1の部屋に入る原料懸濁物の流速、第2の部屋を出していく透過懸濁物の流速および／または第1の部屋を出していく生成物懸濁物の流速を制御することを含む請求項1～3のいずれか1項記載の方法。

【請求項 5】

篩に供給される原料懸濁物が25体積%未満の硫酸アンモニウム結晶を含む請求項1～4のいずれか1項記載の方法。

【請求項 6】

篩から回収される生成物懸濁物が50体積%未満の硫酸アンモニウム結晶を含む請求項2～5のいずれか1項記載の方法。 10

【請求項 7】

原料懸濁物が供給される篩の面での懸濁物の輸送が、本質的に篩に平行な方向で起こる請求項1～6のいずれか1項記載の方法。

【請求項 8】

原料懸濁物が供給される篩の面での懸濁物の輸送が、篩に平行な方向で少なくとも0.01m/秒の速度で起こる請求項7記載の方法。

【請求項 9】

機械的手段を用いて篩から硫酸アンモニウム結晶をぬぐい取ることを含む請求項1～8のいずれか1項記載の方法。

【請求項 10】

請求項3記載の篩い分け装置が使用され、かつ機械的手段が第1の部屋の内部にある請求項9記載の方法。 20

【請求項 11】

第1の部屋の壁の少なくとも一部が円筒を形成し、該壁の円筒部分が、篩の少なくとも一部を含み、機械的手段が第1の部屋の内部にあり、該機械的手段が、円筒の長手軸に平行な軸の周りに回転することができる請求項10記載の方法。

【請求項 12】

原料懸濁物が、篩の開口部を透過することができる細かい結晶および、篩の開口部を透過することができない粗い結晶を含み、該方法が該細かい結晶を該粗い結晶から少なくとも部分的に分離することを含む請求項1～11のいずれか1項記載の方法。 30

【請求項 13】

篩の開口部と空気との接触が防止される請求項1～12のいずれか1項記載の方法。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、篩を用いて硫酸アンモニウム結晶を分級する方法であって、該方法が、原料懸濁物を篩に供給し、該原料懸濁物が該硫酸アンモニウム結晶を硫酸アンモニウム溶液中に含むことおよび、硫酸アンモニウム結晶を分級することを含む方法に関する。

【従来の技術】**【0002】**

硫酸アンモニウム結晶の分級方法は、特開平3-150217号公報および特開平4-26512号公報に記載されている。公知の方法においては、晶析装置に由来し、硫酸アンモニウム溶液および硫酸アンモニウム結晶を含む懸濁物が篩に供給される。篩を使用すると、懸濁物は、粗い結晶画分と細かい結晶画分とに分離される。細かい結晶画分は晶析装置に再循環され、粗い結晶画分は乾燥に供されて、硫酸アンモニウム生成物結晶を得る。

【発明の開示】**【発明が解決しようとする課題】****【0003】**

公知の方法は、硫酸アンモニウム結晶によって篩の開口部が詰まりやすいという不都合を有し、これは結果としてあまり有効な分離にならない。 50

【課題を解決するための手段】**【0004】**

本発明の目的は、開口部の詰まりが防止されるか、または少なくともかなりの程度まで減らされる方法を提供することである。

この目的は、該分級中に液体中に篩の両面を浸漬したままにすることによって、本発明に従い達成される。

【0005】

本発明によれば、分級されるべき硫酸アンモニウム結晶を含む原料懸濁物が篩に供給される。本発明に従う分級は、透過懸濁物および篩から回収することができる生成物懸濁物を生じる。10 透過懸濁物は、篩の開口部を通って運ばれた硫酸アンモニウム結晶および、篩の開口部を通って運ばれた硫酸アンモニウム溶液を含む。生成物懸濁物は、篩の開口部を通って運ばれなかった硫酸アンモニウム結晶および、篩の開口部を通って運ばれなかった硫酸アンモニウム溶液を含む。

【0006】

本発明によれば、篩の両面は液体中に浸漬されたままである。ここで使用されるように、篩の両面を液体中に浸漬したままにするということは、原料懸濁物が供給される篩の面ならびに、透過懸濁物が回収される篩の面が液体中に浸漬されたままであることを意味すると意図される。該浸漬の結果、篩と空気との接触、特に篩の開口部と空気との接触が防止される。どのような科学理論によっても束縛されることを望まないが、これが、硫酸アンモニウム溶液から硫酸アンモニウムの結晶化の発生を防止するか、または少なくとも減らし、その結果、篩の開口部の詰まりを減らすと考えられる。篩の両面が浸漬されたままにされる液体は好ましくは、硫酸アンモニウム溶液および／または硫酸アンモニウム溶液中に硫酸アンモニウム結晶を含む懸濁物である。20

【0007】

篩の両面が液体中に浸漬されたままになるように、任意の適当な方法によって、好ましくは原料懸濁物の流速、透過懸濁物の流速および／または生成物懸濁物の流速を互いに対して選択および／または制御することによって、篩の両面を液体中に浸漬したままにすることができる。これは、任意の適当な方法、例えば適当な寸法を有する入口および出口を使用することによって、オーバーフローを用いることによって、または1個以上の調節可能な弁を用いることによって行なうことができる。30

【0008】

好ましくは、第1の部屋、第2の部屋および篩を含む篩い分け装置が使用され、篩は第1の部屋および第2の部屋の仕切りを形成し、ここでは、本方法は、原料懸濁物を第1の部屋に供給すること、第2の部屋から透過懸濁物を回収すること、および第1の部屋から生成物懸濁物を回収することを含む。そのような篩い分け装置を使用するときには、篩の両面を有効なやり方で液体中に浸漬することができる。篩は、任意の適当なやり方で第1の部屋および第2の部屋を分離することができる。篩い分け装置はハウジングを含むことができ、篩はハウジングを第1の部屋および第2の部屋に分ける。この装置はまた、内部容器、例えば管（該内部容器の壁は篩を含む）および外部容器（篩を含む内部容器の壁の一部は、外部容器によって囲まれる）を含むことができる。好ましくは、内部容器の1端、特に管の1端は、外部容器の壁を通って伸びる。40

【0009】

好ましくは、篩に供給される原料懸濁物は、原料懸濁物の体積に対して50体積%未満、より好ましくは40体積%未満、特に30体積%未満、より特には25体積%未満の硫酸アンモニウム結晶を含む。上記した篩い分け装置が使用されるときには、第1の部屋に供給される原料懸濁物は好ましくは、原料懸濁物の体積に対して50体積%未満、より好ましくは40体積%未満、特に30体積%未満、より特には25体積%未満の硫酸アンモニウム結晶を含む。原料懸濁物中の結晶の百分率を下げるに、輸送が容易になり、かつより高い百分率の細かい結晶を、作動している篩を乾燥させずに分離することができるという利点を有する。原料懸濁物中の結晶の百分率について特別な下限はない。一般に、篩に供給される原料懸50

濁物中の結晶の百分率は、原料懸濁物の体積に対して0.1体積%より高く、好ましくは0.5体積%より高く、より好ましくは1体積%より高く、特に2体積%より高い。

【0010】

好ましくは、篩から回収される生成物懸濁物は、生成物懸濁物の体積に対して70体積%未満、より好ましくは60体積%未満、特に50体積%未満、より特には40体積%未満の硫酸アンモニウム結晶を含む。上記した篩い分け装置が使用されるときには、第2の部屋から回収される生成物懸濁物は、好ましくは生成物懸濁物の体積に対して70体積%未満、より好ましくは60体積%未満、特に50体積%未満、より特には40体積%未満の硫酸アンモニウム結晶を含む。生成物懸濁物中の結晶の百分率を下げるとき、生成物懸濁物の輸送が容易になるという利点を有する。

10

【0011】

水性硫酸アンモニウム溶液中の硫酸アンモニウム濃度は、特定の値に限定されない。一般に硫酸アンモニウム溶液は、硫酸アンモニウム溶液の重量に対して少なくとも1重量%、好ましくは少なくとも5重量%、より好ましくは少なくとも10重量%、特には少なくとも20重量%、より特には少なくとも30重量%の溶解された硫酸アンモニウムを含む。一般に硫酸アンモニウム濃度は、硫酸アンモニウム溶液の重量に対して60重量%未満、好ましくは50重量%未満、より好ましくは45重量%未満である。

【0012】

好ましくは、原料懸濁物が供給される篩の面での懸濁物の輸送は、本質的に篩に平行な方向で起こる。上記した篩い分け装置が使用されるときには、第1の部屋での懸濁物の輸送は好ましくは、本質的に篩に平行な方向で起こる。このことは、硫酸アンモニウム結晶による開口部の閉塞がさらに減じられるという利点を有する。好ましくは、原料懸濁物が供給される篩の面での懸濁物の輸送は（上記した篩い分け装置が使用されるときには、第1の部屋において）、篩に平行な方向で少なくとも0.01m/秒の速度で、より好ましくは少なくとも0.05m/秒の速度で、特には少なくとも0.1m/秒の速度で、より特には少なくとも0.25m/秒の速度で起こる。流速を上げると、篩からの硫酸アンモニウム結晶の除去が容易になる。

20

【0013】

好ましくは本方法は、好ましくは原料懸濁物が供給される篩の面で、機械的手段にて篩から硫酸アンモニウム結晶をぬぐい取ることを含む。これはさらに篩からの硫酸アンモニウム結晶の除去を容易にする。適当な機械的手段の例としては、こすり取る手段、攪拌機、回転ねじを包含する。上記した篩い分け装置が使用されるときには、機械的手段は好ましくは、第1の部屋の内部にある。好ましい実施態様においては、第1の部屋の壁の少なくとも一部が円筒を形成し、該円筒の部分は、篩の少なくとも一部を含み、機械的手段は第1の部屋の内部にあり、該機械的手段（例えばこすり取る手段、攪拌機、ねじ）は、円筒の長手軸に平行な軸の周りを回転することができる。Russel Eco Self Cleaning Filter（商標）を有利に使用することができる。

30

【0014】

分級は、篩の開口部を通る十分に小さい大きさを有する硫酸アンモニウム結晶の輸送を含む。篩の開口部を透過できる硫酸アンモニウム結晶、すなわち篩の開口部を通って透過することができる十分に小さい大きさを有する硫酸アンモニウム結晶は、細かい結晶および／または所定の大きさより下の結晶と称することができる。篩の開口部を透過できない硫酸アンモニウム結晶、すなわち篩の開口部を通って透過することができない大きさを有する硫酸アンモニウム結晶は、粗い結晶および／または所定の大きさより上の結晶と称することができる。細かい結晶および粗い結晶を含む原料懸濁物を篩に供給するとき、分級の結果として、細かい結晶の少なくとも一部は粗い結晶から分離される。

40

【0015】

篩の開口部の寸法は、特定の値またはいかなる形状にも限定されない。好ましくは、篩の開口部は、少なくとも0.05mm、より好ましくは少なくとも0.1mm、特に少なくとも0.2mm、より特に少なくとも0.5mmの直径を有する結晶に対して透過性である寸法を有する。好

50

ましくは篩の開口部の直径は少なくとも0.05mm、より好ましくは少なくとも0.1mm、特に少なくとも0.2mm、より特に少なくとも0.5mmである。好ましくは篩の開口部は、10mm、より好ましくは5mm、最も好ましくは2mmの直径を有する結晶に対して透過性でないような寸法を有する。

【0016】

好ましくは、原料懸濁物は晶析装置に由来する。好ましくは透過懸濁物の少なくとも一部が晶析装置に供給される。

【0017】

任意的に、例えばろ過によって分離された、透過懸濁物および／または生成物懸濁物に由来する硫酸アンモニウム溶液は、原料懸濁物に導入され、および／または、好ましくは原料懸濁物によって、第1の部屋に導入される。このことは、原料懸濁物中の硫酸アンモニウム結晶濃度が減らされるという利点を有する。

10

【0018】

この好ましい実施態様においては、内部管1（第1の部屋）および外部管2（第2の部屋）を含む装置（図1参照）が使用される。外部管2には、出口5がある。篩3は、内部管1の壁に配置される。狭くなったところ4が、装置の底に配置される。内部管1と外部管2との結合点は、防液シールによって封止される。原料懸濁物6は、上部を通って内部管1に入る。懸濁物7は次に、篩3に沿って流れる。細かい硫酸アンモニウム結晶および硫酸アンモニウム溶液8は、開口部を通って外部管2へと進み、出口5をとおって外部管2を去る。出口5を出していく流れは、透過懸濁物である。生成物懸濁物9は底を通って内部管1を去る。この装置は垂直の位置に置かれることができると、これは必要ではない。

20

【0019】

本発明を、以下の実施例によって、それに限定されることなく説明する。

【実施例】

【0020】

実施例I

連続相として水性硫酸アンモニウム溶液（水に溶かした43重量%の硫酸アンモニウム）中の19重量%硫酸アンモニウム結晶の原料懸濁物を、図1に示した装置を用いて分級した。内部管1は、内径25mmの金属管であった。この管の壁には、1.4mm幅で5cm長さの4列のスリットが20cmの長さにわたって配置された。スリットは約1mm離して間隔をあけられた。スリットの長手方向は、内部管の長手方向に平行であった。内部管の底の狭いところのために調整可能な弁が使用された。外部管2は約30cmの内径を有していた。原料懸濁物は、上部から内部管を通って時速3m³の流速にて供給された。生成物懸濁物の流速が透過懸濁物の流速に等しいように流れを制御した。原料懸濁物および生成物懸濁物の両方の試料を採取した。試料は以下のようにして分析した。

30

1. 試料を「ブフナー漏斗」によってろ過した。
2. 得られた結晶を、36.2重量%のメタノールおよび、9.3重量%の溶解硫酸アンモニウムを有する54.5重量%の水からなる洗浄液で洗浄した。
3. 結晶をメタノールで2回洗浄した。
4. 結晶をジエチルエーテルで洗浄した。
5. 結晶を40°の温度にて乾燥した。

40

表1は、原料懸濁物中の硫酸アンモニウム結晶の粒度分布および生成物懸濁物中の硫酸アンモニウム結晶の粒度分布を示す。<1.25mmの直径を有する結晶の量は、本発明の方法によって37%減らされた。

【0021】

実施例II

実施例Iに記載した手順を繰り返した。この例では、原料懸濁物は4重量%の硫酸アンモニウム結晶を含んでいた。

結果を表1に示す。<1.25mmの直径を有する結晶の量は、52%減らされた。

【0022】

50

実施例III

実施例Iに記載した手順を繰り返した。分級されるべき硫酸アンモニウム懸濁物は、8.5重量%の硫酸アンモニウム結晶を含んでいた。固体がろ過によって逃れると、4.3重量%の硫酸アンモニウム結晶を含む原料懸濁物が得られるように、透過懸濁物が硫酸アンモニウム懸濁物に添加された。原料懸濁物の流速は $1.9\text{m}^3/\text{時}$ であった。生成物懸濁物の流速が透過懸濁物の流速と等しいように流れを制御した。

結果を表1に示す。 $<1.25\text{mm}$ の直径を有する粒子の量は、50%減らされた。

実施例I~IIIは、篩の開口部の詰まりの発生がなかったか、または限られた詰まりの発生しかなしに続けることができた。(比較例として)篩の両面が液体に浸漬されないことを違えて、実施例I~IIIを繰り返すときには、この方法は、篩上の詰まりおよび結晶化の発生のために、中断されなければならない。

【0023】

実施例IV

連続相として43重量%の溶解硫酸アンモニウムを有する、硫酸アンモニウム溶液中6.5重量%の硫酸アンモニウム結晶の原料懸濁物を図1に示した装置を用いて分級したが、この場合には、ねじである攪拌器を備えていた。内部管1は、107mmの内径の金属管であった。この管の壁には、1.4mm幅のスリットが全長37.2cmにわたって配置された。スリットは約1mm離して間隔をあけられた。スリットの長手方向は、内部管の長手方向に平行であった。外部管2は約17cmの内径を有していた。原料懸濁物は、上部から内部管を通って時速 23m^3 の流速にて供給された。生成物懸濁物の流速が透過懸濁物の流速に等しいように流れを制御した。透過懸濁物および生成物懸濁物の両方の試料を採取した。試料は以下のようにして分析した。

1. 試料を「ブフナー漏斗」によってろ過した。
2. 得られた結晶を、36.2重量%のメタノールおよび、9.3重量%の溶解硫酸アンモニウムを有する54.5重量%の水からなる洗浄液で洗浄した。
3. 結晶をメタノールで2回洗浄した。
4. 結晶を40°の温度にて乾燥した。
5. 結晶の粒度分布を、篩分析にて決定した。

表2は、透過懸濁物中の硫酸アンモニウム結晶の粒度分布および生成物懸濁物中の硫酸アンモニウム結晶の粒度分布を示す。表3は、原料中および生成物懸濁物中の結晶の全濃度および、各流れと共に動く細粒の質量流量を示す。 $<1.4\text{mm}$ の直径を有する結晶の量は、本発明の方法によって49%減らされた。

【0024】

実施例V

実施例IVに記載した手順を繰り返した。この例では、原料懸濁物は5.4重量%の硫酸アンモニウム結晶を含んでおり、一方、スリットの開口部は0.5mmであった。供給流は、 $21\text{m}^3/\text{時}$ であった。生成物懸濁物の流速が透過懸濁物の流速と等しいように流れを制御した。

結果を表2および表3に示す。 $<0.5\text{mm}$ の直径を有する結晶の量は、60%減らされた。

【0025】

実施例VI

実施例IVに記載した手順を繰り返した。分級されるべき硫酸アンモニウム懸濁物は、26重量%の硫酸アンモニウム結晶を含んでいた。原料懸濁物の流速は $14\text{m}^3/\text{時}$ であり、スリットの開口部は0.5mmであった。生成物懸濁物の流速が透過懸濁物の流速の1.5倍であるように流れを制御した。

結果を表2および表3に示す。 $<0.5\text{mm}$ の直径を有する粒子の量は、39%減らされた。

【0026】

10

20

30

40

【表1】

表1

粒径 d (mm)	実施例 I		実施例 II		実施例 III	
	全固体重量に対する 原料懸濁物 重量%	全固体重量に対する 生成物懸濁物 重量%	全固体重量に対する 原料懸濁物 重量%	全固体重量に対する 生成物懸濁物 重量%	全固体重量に対する 原料懸濁物 重量%	全固体重量に対する 生成物懸濁物 重量%
d > 3.35	6.82	6.09	2.19	4.06	3.6	4.7
2.0 < d < 3.35	61.96	65.43	48.19	57.4	20.6	26.4
1.7 < d < 2.0	17.04	17.05	22.26	21.05	19.2	24.4
1.4 < d < 1.7	7.25	6.72	11.62	9.24	21.5	25.2
1.25 < d < 1.4	2.3	1.83	4.27	2.76	7	5.3
0.8 < d < 1.25	3.28	2.12	7.19	3.69	18.3	9.9
0.4 < d < 0.8	1.18	0.64	3.63	1.55	8.7	3.7
d < 0.4	0.17	0.12	0.65	0.25	1.1	0.4
d < 1.25 mm	4.6	2.9	11.5	5.5	28.1	14.0
	実施例 I 原料懸濁物 重量%	実施例 I 生成物懸濁物 重量%	実施例 II 原料懸濁物 重量%	実施例 II 生成物懸濁物 重量%	実施例 III 原料懸濁物 重量%	実施例 III 生成物懸濁物 重量%
液体+固体の和 に対する 固形分重量%	19	40	4	8	4	7

【0027】

【表2】

粒径 d (mm)	実施例 全固体重量に対する 全固体漏物 透重量%	IV 実施例 全固体重量に対する 全固体漏物 透重量%	V 実施例 全固体重量に対する 全固体漏物 透重量%	VI 実施例 全固体重量に対する 全固体漏物 透重量%	VII 実施例 全固体重量に対する 全固体漏物 透重量%	VIII 実施例 全固体重量に対する 全固体漏物 透重量%
d> 1.7	0.72	13.69	0	0.28	0.01	17.77
d< 1.7	99.28	86.31	100	99.72	99.99	82.23
d< 1.12	59.55	38.35	99.6	62.49	99.93	55.2
d< 0.8	34.52	20.67	97.89	33.83	99.34	38.07
d< 0.6	20.53	12.52	85.15	19.03	91.18	25.56
d< 0.425	11.39	7.3	50.4	9.76	60.95	13.75
d< 0.2	2.8	1.82	11.97	2.35	18.06	2.83

表 2

【表 3】

表 3

	実施例 原料懸濁物	実施例 生成物懸濁物	実施例 原料懸濁物	実施例 生成物懸濁物	実施例 原料懸濁物	実施例 生成物懸濁物
液体+固体の和 に対する 固形分重量%	6.5	8.2	5.4	7.4	26	38
細粒の質量流量 kg/時	1642	844	343	138	1386	846

【図面の簡単な説明】

10

20

30

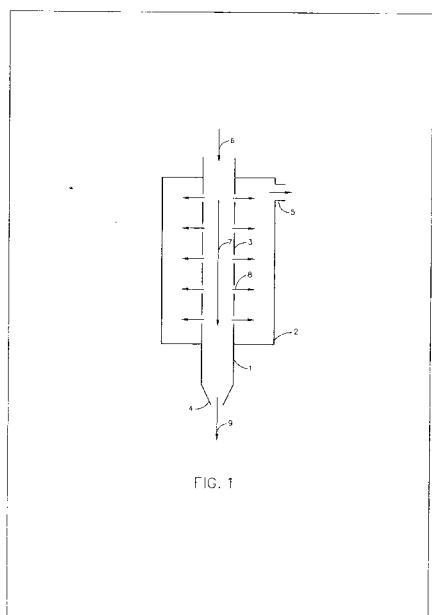
40

50

【 0 0 2 9 】

【図1】図1は、本発明の方法の好ましい実施態様の概略図である。

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 ミッテンツウェイ , アンドレアス , オリバー
オランダ国 , 6211 ビーエイチ マーストリヒト , ラケンヴェフェルスプレイン 25 シー

(72)発明者 ケラー , ベルンド , ロマン
オランダ国 , 6125 シージェイ ボルン , ピー . モイレネルスプレイン 13

(72)発明者 オード フアン , リアンヌ
オランダ国 , 6132 シーエックス シッタルド , フェリックス ルッテンラーン 58

審査官 繁田 えい子

(56)参考文献 特開平4 - 26512 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , DB名)

C01C 1/24

B01D 29/00

CA(STN)