



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **123825** (13) **C2**
(51) МПК (2021.01)
C05C 1/02 (2006.01)
C05D 9/02 (2006.01)
C05G 3/00

НАЦІОНАЛЬНИЙ ОРГАН
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
ДЕРЖАВНЕ ПІДПРИЄМСТВО
"УКРАЇНСЬКИЙ ІНСТИТУТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ"

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(21) Номер заявки: а 2018 03605	(72) Винахідник(и): Гарсія Мартінез Рафаель Альберто (CA), Аллаіс Кірілл Пауль (NL)
(22) Дата подання заявки: 02.09.2016	(73) Володілець (володільці): ШЕЛЛ ІНТЕРНАЦІОНАЛЕ РІСЕРЧ МААТШАППІДЖ Б.В., Carel van Bylandtlaan 30, 2596 HR The Hague, The Netherlands (NL)
(24) Дата, з якої є чинними права інтелектуальної власності: 10.06.2021	(74) Представник: Федорова Ірина Олександрівна, реєстр. №11
(31) Номер попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції: 15183961.0	(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою: WO 2010/058038 A1, 27.05.2010 WO 2011/015306 A2, 10.02.2011 WO 2013/098404 A1, 04.07.2013 WO 2014/009326 A1, 16.01.2014 WO 2015/017329 A2, 05.02.2015 WO 2015/104286 A1, 16.07.2015 CA 811080 A, 22.04.1969 US 3519413 A, 07.07.1970
(32) Дата подання попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції: 04.09.2015	
(33) Код держави-учасниці Паризької конвенції, до якої подано попередню заявку: EP	
(41) Публікація відомостей про заявку: 11.06.2018, Бюл.№ 11	
(46) Публікація відомостей про державну реєстрацію: 09.06.2021, Бюл.№ 23	
(86) Номер та дата подання міжнародної заявки, поданої відповідно до Договору РСТ: PCT/EP2016/070770, 02.09.2016	

(54) ДОБРИВО НА ОСНОВІ СЕЧОВИНИ І НІТРАТУ АМОНІЮ

(57) Реферат:

Винахід стосується добрива, що містить сірку, і розчин сечовини та нітрату амонію у воді. Також розкритий спосіб виробництва такого добрива.

UA 123825 C2

Галузь техніки, до якої відноситься винахід

Даний винахід передбачає збагачене сіркою добриво на основі сечовини і нітрату амонію і спосіб отримання такого добрива.

Рівень техніки

5 Розчин сечовини та нітрату амонію у воді (відомий як UAN) широко застосовують як добриво, що постачає рослинам нітроген. Розчин можна отримувати змішуванням сечовини (у вигляді твердої речовини або розчину) з нітратом амонію (у вигляді твердої речовини або розчину) і технічною водою. рН продукту можна регулювати додаванням азотної кислоти або аміаку, і можна додавати інгібітор корозії. Багато ґрунтів також потребують сірки в якості

10 поживної речовини для рослин.
У СА 811080 пропонується отримання стабільних суспензій тонкодисперсної сірки в концентрованому водному розчині сечовини та нітрату амонію, з використанням глини, такої як аттапульгіт, у якості стабілізатора, шляхом прикладання зсуву до попередньо желатинізованої суміші глини, сечовини, нітрату амонію та води, і подальшого додавання тонкодисперсної сірки.
15 Кількість тонкодисперсної сірки, наприклад, з 98 % частинок, здатних проходити через 100 меш (що становить близько 150 мікрон), в суспензії може варіюватися і знаходиться в діапазоні між близько 10 % і близько 50 % по масі, переважно між близько 15 % і близько 30 % по масі. US 3519413 також має своєю метою одержання стабільних суспензій добрив, які в одній комбінації можуть являти собою добрива на основі UAN. В US 3519413 розкривається, що
20 тонкодисперсні частинки в контексті добрива для внесення в ґрунт конкретно являють собою частинки з 90 % твердої фази, що мають розмір більше 0,1 мм, що становить близько 100 мікрон.

В US 5082487 розкриті розчини сульфату амонію, нітрату амонію і сечовини, які можна застосовувати для постачання рослинам як нітрогену, так і сірки. Розчини містять щонайменше
25 близько 12,5 відсотків по масі сульфату амонію (що еквівалентно щонайменше близько 3 відсоткам по масі елементарної сірки). Такий розчин добрива забезпечує розчинну форму сірки, і вона може вилугуватися при внесенні в ґрунт. Альтернативний спосіб внесення сірки полягає в приготуванні суміші UAN з тіосульфатом амонію. Тіосульфат амонію є відносно дорогим продуктом.

30 Автори даного винаходу прагнули забезпечити альтернативне добриво, яке може доставляти в ґрунт і нітроген, і сірку, і яке не має деяких проблем відомих добрив.

Автори даного винаходу також прагнули забезпечити застосування для розбавлених водних розчинів сечовини і аміаку (відомих як скруберна рідина), які утворюються як відходи способу виробництва сечовини. Потоки утворюються як побічний продукт процесів переробки газів, які
35 застосовують для скорочення вмісту пилу. Скруберна рідина може додатково містити солі, такі як сульфат або нітрат амонію, якщо також підлягають зменшенню викиди аміаку. Переробка потоків скруберної рідини є дорогою і включає випаровування води з таких потоків або отримання розчинів UAN. Було б вигідно розробити спосіб, у якому скруберні рідини являлися корисною сировиною.

40 Суть винаходу

Відповідно, даний винахід передбачає добриво, в якому частинки елементарної сірки дисперговані в розчині сечовини та нітрату амонію у воді. Автори винаходу виявили, що елементарну сірку можна вигідно об'єднувати з розчином сечовини та нітрату амонію у воді, тим самим забезпечуючи добриво, яке доставляє і нітроген, і сірку, і в якому сульфур знаходиться у
45 формі для повільного вивільнення, яка поступово надходить у ґрунт по мірі того, як частки елементарної сірки окислюються до сульфату.

Винахід додатково передбачає спосіб отримання добрива, в якому частинки елементарної сірки дисперговані в розчині сечовини та нітрату амонію у воді, що включає стадії:

(а) мокрого розмелювання твердої або рідкої елементарної сірки, при цьому мокре розмелювання необов'язково відбувається у присутності водного розчину, що містить сечовину і/або нітрат амонію, з отриманням дисперсії; і

(b) необов'язково додавання сечовини та/або нітрату амонію до дисперсії.

Винахід ще додатково передбачає спосіб отримання добрива, в якому частинки елементарної сірки дисперговані в розчині сечовини та нітрату амонію у воді, що включає стадії:

55 (i) отримання дисперсії частинок елементарної сірки в сечовині, і

(ii) змішування дисперсії частинок елементарної сірки в сечовині з водним розчином нітрату амонію та/або азотної кислоти, і необов'язково з аміаком.

Автори даного винаходу виявили, що скруберні рідини можна вигідно застосовувати в якості сировини в способах за даним винаходом.

60 Докладний опис винаходу

Даний винахід передбачає добриво, в якому частинки елементарної сірки дисперговані в розчині сечовини та нітрату амонію у воді.

Переважно добриво має загальний вміст нітрогену в діапазоні від 24 до 31 мас. % у перерахунку на загальну масу добрива. У переважному варіанті здійснення винаходу відносна кількість сечовини до нітрату амонію залишається постійною, і на кожні чотири одиниці присутнього нітрату амонію присутні три одиниці сечовини. Переважно вміст нітрату амонію знаходиться в діапазоні від 34 до 45 мас. % у перерахунку на масу добрива. Переважно вміст сечовини знаходиться в діапазоні від 26 до 34 мас. % у перерахунку на масу добрива. Переважно вміст елементарної сірки знаходиться в діапазоні від 1 до 15 мас. %, більш переважно від 3 до 10 мас. % у перерахунку на масу добрива.

Частинки елементарної сірки придатним чином мають середній розмір частинок в діапазоні від 5 до 20 мікрон.

Переважно добриво додатково містить стабілізатор. Функцією стабілізатора є підтримка стабільної дисперсії, що забезпечує, щоб дисперговані частинки елементарної сірки залишалися змученими у всьому об'ємі дисперсії і запобігає їх осіданню. Придатні стабілізатори можуть бути обрані з різних типів хімічних речовин, таких як цукри; крохмалі; модифіковані крохмалі; сахариди, що походять з рослин і водоростей, такі як полідекстроза; кукурудзяний крохмаль; фосфатований дікрахмалфосфат; декстрини; гідроксильовані крохмалі; агар; ксантанова камедь; гуарова камедь; альгінін; сполуки тваринного походження, такі як колаген або желатин; поверхнево-активні речовини, такі як катіонні, аніонні, неіонні і амфотерні поверхнево-активні речовини, такі як поверхнево-активні речовини, що походять з лігніну; похідні жирних кислот; складні ефіри фосфорної кислоти; сульфонати; поліакрилати; поверхнево-активні речовини біологічного походження, такі як софороліпіди; рамноліпіди; мила, такі як стеарати металів; глини, такі як бентонітова глина, зокрема, натрієва бентонітова глина, або атапульгітові глини, переважно набухаючого типу; і полімери, такі як поліетиленгліколь.

Переважний стабілізатор являє собою глину, обрану з бентонітової глини або атапульгітової глини.

Переважно стабілізатор додають в кількості від 0,1 до 15 мас. % у перерахунку на загальну масу добрива.

Найбільш придатним чином добриво за даним винаходом містить:
від 26 до 34 мас. % сечовини;
від 34 до 45 мас. % нітрату амонію;
від 1 до 15 мас. % елементарної сірки, переважно від 3 до 10 мас. %;
від 0,1 до 15 мас. % стабілізатору, переважно від 1 до 5 мас. %, найбільш переважно від 1 до 3 мас. %; і

достатню кількість води для одержання розчину компонентів сечовини та нітрату амонію. Зрозуміло, в сумі не повинно бути більше ніж 100 мас. % компонентів. Всі процентні вмісти наведені у перерахунку на масу всього добрива.

У всьому викладі і формулі даного опису слова "включати" і "містити" і варіації слів, наприклад, "що містить" і "містить", означають "включає, але без обмеження", і не виключають інших фрагментів, добавок, компонентів, чисел або стадій.

Даний винахід додатково передбачає спосіб отримання добрива, в якому частинки елементарної сірки дисперговані в розчині сечовини та нітрату амонію у воді, що включає стадії:

(а) мокрого розмелювання твердої або рідкої елементарної сірки, при цьому мокре розмелювання необов'язково відбувається в присутності водного розчину, що містить сечовину та/або нітрат амонію, з отриманням дисперсії; і

(b) необов'язково додавання сечовини та/або нітрату амонію до дисперсії.

Мокре розмелювання придатним чином відбувається в дисперсійному млині. Переважно дисперсійний млин має ротор, який обертається в статорі з прорізами. Елементарна сірка і вода зтягуються обертанням ротора у вузол ротор/статор, і прискорюються і радіально викидаються крізь отвори в статорі з прорізами. З кожним проходженням через вузол ротор / статор елементарна сірка піддається комбінації механічного та гідравлічного зсуву так, що частинки твердої елементарної сірки зменшуються в розмірі або, в разі рідкої елементарної сірки, диспергують з утворенням дисперсії, яка, як вважається, складається з дрібних окремих крапель всередині неперервної фази сечовини.

Переважний дисперсійний млин має ротор з прорізами всередині статора з прорізами. Коли прорізи ротора та статора збігаються, елементарна сірка викидається з прорізів ротора в прорізи статора. Придатні дисперсійні млини описані в US5522553 і доступні від Kady International, США.

Сірка на стадії (а) може являти собою тверду або рідку елементарну сірку, але переважно додається у вигляді твердої сірки, оскільки це позбавляє від необхідності тримати сірку при високій температурі (сірка є рідкою вище 120 °C). Сірку переважно додають у вигляді гранул, наприклад, формованих у барабані гранул середнього розміру від 3 до 4 мм.

5 Елементарну сірку для застосування можна отримувати з будь-якого придатного джерела. Елементарна сірка для застосування може являти собою хімічну сірку високої чистоти (>99,9 % S), яку отримують з процесу Клауса. Разом з тим, в способі за даним винаходом можна застосовувати елементарну сірку значно нижчої чистоти, ніж ця.

10 Мокре розмелювання необов'язково відбувається в присутності водного розчину, що містить сечовину та/або нітрат амонію, але може альтернативно відбуватися у воді. На стадії (b) до дисперсії необов'язково додають сечовину та/або нітрат амонію. У першому і переважному варіанті здійснення даного способу мокре розмелювання відбувається в присутності розчину, що містить сечовину і нітрат амонію, і не є необхідним додавати сечовину або нітрат амонію на
15 стадії (b) (хоча це можна робити, якщо фахівець захоче скорегувати співвідношення компонентів). У другому варіанті здійснення способу мокре розмелювання відбувається в присутності розчину, що містить сечовину, а нітрат амонію додають до дисперсії на стадії (b). У третьому варіанті здійснення способу мокре розмелювання відбувається в присутності розчину, що містить нітрат амонію, а сечовину додають до дисперсії на стадії (b). У четвертому варіанті здійснення способу мокре розмелювання відбувається в присутності води, а сечовину і
20 нітрат амонію додають до дисперсії на стадії (b).

У першому і переважному варіанті здійснення даного способу, в якому мокре розмелювання відбувається в присутності розчину, що містить сечовину і нітрат амонію, розчин може являти собою промисловий розчин UAN, що має вміст нітрогену в діапазоні від 28 % до 32 % або може являти собою розчин, що має різні пропорції сечовини і нітрату амонію.

25 Мокре розмелювання може вигідним чином відбуватиметься в скруберній рідині, яку одержують в якості частини способу виробництва сечовини. Це є цінним застосуванням потоку, який в іншому випадку міг би розглядатися як потік відходів.

Підведення енергії при розмеленні можна виразити як потужність у перерахунку на об'єм або масу обробленої сірки, наприклад, кВтг/м³ обробленої сірки або кВтг/т обробленої сірки.
30 Підведення енергії впливає на розмір розмелених частинок сірки в отриманій дисперсії, тому його вибирають у відповідності до потрібного розміру частинок. Більш високе підведення енергії типово забезпечує менші розміри часток. Для конкретного млина більш високого підведення енергії можна досягти шляхом зменшення кількості сірки, що розмелюють. Переважно підведення енергії складає від 10 (переважно вище 20) до 1000 кВтг/т обробленої сірки, більш
35 переважно від 50 до 100 кВтг/т обробленої сірки, ще більш переважно від 65 до 85 кВтг/т обробленої сірки. Частина цієї більш високої енергії буде перенесена в дисперсію, яка утворюється на стадії (а), у вигляді теплової енергії, тим самим підвищуючи її температуру. Таке підвищення температури можна обмежити за допомогою придатного теплообмінника (можливо, об'єднаного з дисперсійним млином). Переважні температури для мокрого
40 розмелювання знаходяться у діапазоні між 0 і 120 °C, більш переважно між 15 і 80 °C.

На стадії (а), на стадії (b), або на обох стадіях (а) і (b) можна додавати додаткові компоненти, такі як стабілізатори.

Даний винахід також передбачає спосіб отримання добрива, в якому частинки елементарної сірки дисперговані в розчині сечовини та нітрату амонію у воді, що включає стадії:

45 (i) отримання, переважно, але не обов'язково, шляхом мокрого розмелювання, дисперсії часток елементарної сірки в сечовині, і

(ii) змішування дисперсії частинок елементарної сірки в сечовині з водним розчином нітрату амонію та/або азотної кислоти, і необов'язково з аміаком.

Дисперсія часток елементарної сірки в сечовині, отримана на стадії (i), придатним чином
50 містить від 1 одиниці (масової) сечовини на одиницю (масову) сірки до 32 одиниць (масових) сечовини на одиницю (масову) сірки.

Елементарну сірку для застосування на стадії (i) можна отримувати з будь-якого придатного джерела. Елементарна сірка для застосування може являти собою хімічну сірку високої чистоти (>99,9 % S), яку отримують з процесу Клауса. Разом з тим, в способі за даним винаходом можна застосовувати елементарну сірку значно нижчої чистоти, ніж ця.
55

Сечовина, яку застосовують у будь-якому способі за даним винаходом, але, зокрема, на стадії (i), може являти собою чисту сечовину. Вона також може являти собою сечовину, отриману безпосередньо зі способу отримання сечовини (наприклад, розплав або розчин, взятий безпосередньо з петлі синтезу в обладнанні для виробництва сечовини, або навіть

вихідний потік низької чистоти з обладнання для виробництва сечовини). Сечовина може містити значну кількість вільного аміаку.

У першому варіанті здійснення даного способу стадію (i) здійснюють за допомогою способу, в якому потік рідкої сечовини змішують з потоком рідкої елементарної сірки з утворенням емульсії, що містить частинки елементарної сірки, дисперговані в сечовині. Мокре розмелювання є переважним способом для досягнення диспергування, але можна також застосовувати інші технології диспергування. Змішування може придатним чином відбуватись в дисперсійному млині, в якому ротор обертається усередині статора з прорізами, або в статичному змішувачі. Переважно пристрій для змішування являє собою дисперсійний млин, який по суті відповідає описаному вище. Створюють температуру, яка підтримує елементарну сірку здебільшого в рідкому вигляді в пристрої для змішування.

Приклади таких способів описані WO 2014009326. Потік рідкої сечовини змішують з потоком рідкої елементарної сірки у присутності аніонної поверхнево-активної речовини з утворенням емульсії, що містить частинки елементарної сірки, які покриті шаром аніонної поверхнево-активної речовини і дисперговані в сечовині. Аніонна поверхнево-активна речовина переважно містить матеріал, що походить з лігнінового ряду хімічних речовин, такий як лігносульфонат. Аніонну поверхнево-активну речовину можна додавати до сечовини до того, як елементарну сірку змішувати з сечовиною, або аніонну поверхнево-активну речовину можна додавати до елементарної сірки, або аніонну поверхнево-активну речовину можна додавати у вигляді окремого потоку.

У другому варіанті здійснення даного способу стадію (i) здійснюють за допомогою способу, здебільшого відповідного описаному в WO 2015104286. Сечовину і сірку подають в дисперсійний млин, в якому ротор обертається усередині статора з прорізами, тим самим забезпечуючи дисперсію розплавленої сечовини і розплавленої сірки. Тверду сірку, тверду сечовину та/або тверді сечовину-сірку подають в дисперсійний млин. Тверда сечовина, тверда сірка та/або тверда сечовина-сірка затягуються обертанням ротора у вузол ротор/статор, і прискорюються і радіально викидаються крізь отвори в статорі з прорізами. З кожним проходженням через вузол ротор / статор тверда речовина піддається комбінації механічного та гідравлічного зсуву так, що частинки твердої сечовини, твердої сірки або твердої сечовини-сірки зменшуються в розмірі. Тверда сечовина, тверда сірка та/або тверда сечовина-сірка також піддаються нагріванню і будуть плавитися. У дисперсійний млин можна подавати додаткову енергію, наприклад, млин забезпечений контуром і через контур пропускають текуче середовище для нагріву млина, або до млина прикладають електричний нагрів. Переважно температура в дисперсійному млині становить від 115 до 150 °C, більш переважно від 130 до 145 °C і найбільш переважно від 135 до 140 °C. Переважно переважне підведення енергії до млина складає від 1 до 100 кВтг/тонну продукту. Переважний дисперсійний млин має ротор з прорізами всередині статора з прорізами. У дисперсійний млин можна подавати одну або більше поверхнево-активних речовин. Поверхнево-активні речовини можуть включати катіонні поверхнево-активні речовини, такі як етиленоксидний або пропіленоксидний адукт аліфатичного аміну, або можуть включати аніонні поверхнево-активні речовини, такі як лігносульфонат.

В альтернативі до другого варіанта здійснення даного способу стадію (i) здійснюють за допомогою способу, в якому сечовину і сірку подають в статичний змішувач, тим самим забезпечуючи дисперсію розплавленої сечовини і розплавленої сірки.

На стадії (ii) дисперсію частинок елементарної сірки в сечовині змішують з водним розчином нітрату амонію та/або азотної кислоти, і необов'язково з аміаком. У першому варіанті здійснення стадії (ii) дисперсію частинок елементарної сірки в сечовині змішують з водним розчином нітрату амонію. Це придатним чином відбувається в резервуарі. У другому варіанті здійснення стадії (ii) дисперсію частинок елементарної сірки в сечовині змішують з водним розчином сечовини та нітрату амонію (розчин UAN). Це придатним чином відбувається в резервуарі. У третьому варіанті здійснення стадії (ii) дисперсію частинок елементарної сірки в сечовині змішують з водним розчином азотної кислоти і необов'язково з аміаком. Аміак не потрібен, якщо сечовина містить значні кількості вільного аміаку. Азотна кислота буде реагувати з аміаком з отриманням нітрату амонію. Це переважно відбувається в статичному змішувачі.

У переважному варіанті здійснення винаходу на стадії (ii) скрубберну рідину можна змішувати з дисперсією частинок елементарної сірки в сечовині.

Додаткові компоненти, такі як стабілізатори, можна додавати на стадії (i), на стадії (ii) або на обох стадіях (i) і (ii).

ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

1. Добриво, в якому частинки елементарної сірки дисперговані в розчині сечовини та нітрату амонію у воді і що містить сечовину в кількості в діапазоні від 26 до 34 % мас.; нітрат амонію в
5 кількості від 34 до 45 % мас., елементарну сірку в кількості в діапазоні від 1 до 15 % мас. і стабілізатор в кількості в діапазоні від 0,1 до 15 мас. %, при цьому стабілізатором є аніонна поверхнево-активна речовина.
2. Добриво за п. 1, в якому частинки елементарної сірки мають середній розмір частинок в діапазоні від 5 до 20 мікрон.
- 10 3. Спосіб одержання добрива за п. 1 або 2, що включає стадії:
(i) одержання дисперсії частинок елементарної сірки в сечовині, і
(ii) змішування дисперсії частинок елементарної сірки в сечовині з водним розчином нітрату амонію та/або азотної кислоти,
в якому аніонну поверхнево-активну речовину додають на стадії (i) та стадії (ii).
- 15 4. Спосіб за п. 3, в якому на стадії (i) дисперсію частинок елементарної сірки в сечовині отримують за допомогою способу, в якому потік рідкої сечовини змішують з потоком рідкої елементарної сірки з утворенням емульсії, що містить частинки елементарної сірки, дисперговані в сечовині.
- 20 5. Спосіб за п. 4, в якому потік рідкої сечовини змішують з потоком рідкої елементарної сірки в присутності аніонної поверхнево-активної речовини з утворенням емульсії, що містить частинки елементарної сірки, які покриті шаром аніонної поверхнево-активної речовини і дисперговані в сечовині.
- 25 6. Спосіб за п. 3, в якому на стадії (i) сечовину і сірку подають в дисперсійний млин, в якому ротор обертається усередині статора з прорізами, або сечовину і сірку подають в статичний змішувач, тим самим забезпечуючи дисперсію розплавленої сечовини і розплавленої сірки.
7. Спосіб за будь-яким з пп. 3-6, в якому на стадії (ii) дисперсію частинок елементарної сірки в сечовині змішують з водним розчином нітрату амонію.
8. Спосіб за будь-яким з пп. 3-6, в якому на стадії (ii) дисперсію частинок елементарної сірки в сечовині змішують з водним розчином сечовини та нітрату амонію.
- 30 9. Спосіб за будь-яким з пп. 3-6, в якому на стадії (ii) дисперсію частинок елементарної сірки в сечовині змішують з водним розчином азотної кислоти і аміаком.