



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **110017** (13) **C2**
(51) МПК (2015.01)
B01D 9/00
C30B 29/00

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(21) Номер заявки:	а 2012 03861	(72) Винахідник(и):	Мізрахі Йозеф (IL)
(22) Дата подання заявки:	29.03.2012	(73) Власник(и):	ХАЙФА КЕМИКАЛ ЛТД, Behind the Haifa Bay Refineries (P. O. Box 10809) Haifa Bay 26120, Israel (IL)
(24) Дата, з якої є чинними права на винахід:	10.11.2015	(74) Представник:	Пахаренко Антоніна Павлівна, реєстр. №4
(31) Номер попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції:	1105421.0	(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою:	US 3383180 A, 14.05.1968 DE 102008029050 A1, 24.12.2009 US 2006/047166 A1, 02.03.2006 EP 0632738 A1, 11.01.1995
(32) Дата подання попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції:	31.03.2011		
(33) Код держави-учасниці Паризької конвенції, до якої подано попередню заявку:	GB		
(41) Публікація відомостей про заявку:	10.10.2012, Бюл.№ 19		
(46) Публікація відомостей про видачу патенту:	10.11.2015, Бюл.№ 21		

(54) ПРИСТРІЙ І СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ КРИСТАЛІВ**(57) Реферат:**

Реактор для формування кристалів з розчинних солей, в якому забезпечується проведення реакції і (або) екстрагування розчинником і (або) кристалізація. Реактор складається з трьох секцій. Верхня секція включає декантер, що містить вертикальну ємність, оснащену горизонтальним зливом в його верхній частині, і випускний отвір в його верхній частині для відведення легкої фази. Нижня секція є кристалізатором, який включає коаксіальну всмоктувальну трубу і який додатково включає щонайменше один підвідний трубопровід, мішалку, розміщену всередині всмоктувальної труби, і один або декілька випускних отворів в нижній частині для розвантаження шламу, який містить кристали. Проміжна секція включає щонайменше один коаксіальний вертикальний екран і зазор між всмоктувальною трубою і коаксіальним вертикальним екраном, регулювання якого забезпечується шляхом переміщення вертикального екрану у напрямі вгору або у напрямі вниз.

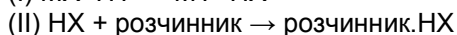
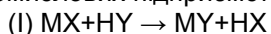
UA 110017 C2

Даний винахід належить до універсального хімічного реактора, зокрема даний винахід стосується трифазної кристалізаційної установки, призначеної для одержання високооднорідних кристалів.

Опис попереднього рівня техніки

Способи і пристрій кристалізації солей з розчину добре відомі в хімічній промисловості і були предметом ряду патентів. Bennett et al. у патентах U.S. Patent 3,873,275 та U.S. Patent 3,961,904 приводить опис декількох конструкцій кристалізаторів, при цьому в кожній конструкції використовується змішувальна ємність у вигляді всмоктувальної труби з екраном для збільшення розміру кристалів. Кристалізатор у вигляді всмоктувальної труби з екраном, винайдений Bennett et al., знайшов промислове застосування на багаточисельних промислових підприємствах для забезпечення керованої кристалізації солей. Вказаний кристалізатор у вигляді всмоктувальної труби з екраном утворює в основному двофазну систему, яка передбачає рідку фазу, насичений розчин і тверду фазу, яка є кристалами.

У патентах були розкриті способи для виробництва солі (позначається як MY) і кислоти (позначається як HX) з солі (позначається як MX), а також кислоти (позначається як HY) в процесі реакції обмінного розкладання I (див. нижче). Зокрема, на ряді промислових підприємств було розпочате виробництво нітрату калію з KCl і азотної кислоти з використанням способу екстрагування розчинником, і опис вказаного процесу був розкритий в ряді патентів: U.S. Patent 2,894,813 (Baniel et al.); U.S. Patent 4,364,914 і U.S. Patent 4,378,342 (Manor et al.); і U.S. Patent 4,668,495 (Portela et al). В загальних рисах реакція, що протікає на таких промислових підприємствах, може бути виражена таким чином:



Реакції (I) і (II) попереднього рівня техніки проводять послідовно в одному або декількох ємностях змішувачів. Реагенти перемішують з розчинником і з деякою кількістю водного розчину, що рециркулюється, внаслідок чого утворюється трифазний потік, який подається в декантер для розділення насиченого розчинника, маткової рідини і продукту. У вказаних ємностях змішувачів гідродинамічний режим незадовільно визначений, і керування ним далеко від класичних гідродинамічних умов, потрібних для відповідного процесу кристалізації, внаслідок чого на виході отримують продукт у вигляді кристалів малого розміру з неясно вираженою кристалічною структурою.

Опис способу кристалізації, згідно з яким охолодження насиченого розчину здійснюється безпосередньо за допомогою легкої рідини, приведений в U.S. Patent 4,452,621 (Patrick et al.).

Фіг. 1 - схематичний вигляд у поперечному перерізі кристалізаційного пристрою згідно з даним винаходом.

Згідно з даним винаходом передбачається створення способу і пристрою кристалізації солі з трифазної системи, яка поєднує в собі водну фазу, сольовентну фазу і тверду фазу, тобто кристали. В системі згідно з даним винаходом втілений винайдений Bennett et al. (див. посилання вище) кристалізатор у вигляді всмоктувальної труби з екраном і використовуваний в ньому спосіб, які об'єднані у новий оригінальний пристрій для одночасного проведення таких процесів: реакції, кристалізації, екстрагування розчинником, декантації і прямого теплообміну.

Даний винахід стосується нового пристрою, який оригінально поєднує в собі такі компоненти як класичний кристалізатор у вигляді всмоктувальної труби з екраном і трифазний декантер, які дозволяють проводити реакцію екстрагування розчинником для виробництва крупних кристалів з чіткою структурою. У пристрої згідно з даним винаходом реалізована унітарна конструкція кристалізатора для одночасного проведення нижченаведених типових процесів:

(1) реакції змінного розкладання (I) MX і MY (солі), HX і HY (кислоти);

(2) екстрагування розчинником кислоти HX, отриманої в процесі реакції (I), органічним розчинником, що частково не змішується, (II);

(3) розчинення реагенту (MX) і кристалізації продукту (MY) при гідродинамічних режимах, якими характеризується класичний кристалізатор у вигляді всмоктувальної труби з екраном, для одержання кристалів, що мають розмір частинок D_{50} зазвичай в межах 350-550 мікрон;

(4) відведення тепла реакції і (або) тепла кристалізації за допомогою вказаного в пункті (3) розчинника, тим самим забезпечуючи застосування принципів кристалізації при прямому охолодженні;

(5) декантації і розділення трифазної системи рідина-рідина-тверде, отримуючи в результаті щонайменше три окремих вихідних потоку: насичений розчинник, маткову рідину і шлам, який є кінцевим продуктом у вигляді кристалів.

Даний винахід стосується нового пристрою і способу для одночасного проведення таких процесів: реакції, кристалізації, екстрагування розчинником, декантації і прямого

охолодження. Пристрій, приведений на Фіг. 1, включає три окремі секції, які виконують різні функції і забезпечують різні режими потоку:

- нижня секція 10 - кристалізатор, - що включає всмоктувальну трубу 12, пропелерну мішалку 14, яка співвісно обертається; декілька підвідних трубопроводів 16; і циліндровий екран 18. У даній секції реалізується режим потоку аналогічний режиму у відомому кристалізаторі у вигляді всмоктувальної труби з екраном;

- верхня секція 24, що включає декантер, в якому реалізується режим потоку аналогічний режиму у відомому декантері. Діаметр декантера перевищує діаметр нижньої секції, і декантер призначений для здійснення гравітаційного процесу декантації і відділення легкої органічної фази від водної і кристалічної фаз;

- проміжна - перехідна - секція 26, яка поєднує два різні режими потоку. Вказана секція включає коаксіальний вертикальний екран 28, призначений для істотного зниження збурення потоку, що поступає знизу, і, кінець кінцем, для зменшення його дії на режим гравітаційного потоку декантера, при цьому секція забезпечує двонаправлений потік між двома секціями. Зазор між коаксіальним вертикальним екраном 28 і верхньою частиною екрану всмоктувальної труби може бути відрегульований. Потік між верхньою і нижньою секціями регулюється за допомогою коаксіального вертикального екрану 28. Коаксіальний вертикальний екран розділяє витікаючий потік всмоктувальної труби на два потоки: перший потік у напрямі вниз назад у секцію всмоктувальної труби і другий потік у напрямі вгору в декантер. Відношення розділення потоку регулюється шляхом зміни зазору між коаксіальним вертикальним екраном 28 і верхньою частиною всмоктувальної труби 12. Вказаний зазор регулюється шляхом переміщення коаксіального вертикального екрану відповідно у напрямі вгору і вниз, як показано двонаправленою стрілкою 34.

В нижній секції реалізується гідродинамічний режим, аналогічний режиму у відомому кристалізаторі у вигляді всмоктувальної труби з екраном. Реагенти подають через підвідні трубопроводи 16, переважно в тому числі подають у нижню частину всмоктувальної труби 12. Один або декілька трубопроводів використовують для подачі кожного реагенту: розчинник, кислоту (НХ), сольовий шлам (МХ), і будь-який потік, що рециркулює, такий як маткова рідина, подають у всмоктувальну трубу 12. Суміш, що включає кристали, маткову рідину і розчинник, циркулюють у напрямі вгору через всмоктувальну трубу 12. Геометрія вказаної секції визначається загальновизнаними конструктивними рішеннями кристалізатора у вигляді всмоктувальної труби з екраном для забезпечення псевдозрідження кристалів і підтримки умов низького ступеня перенасичення, щоб уникнути вторинної кристалізації.

Крім того, згідно із способом даного винаходу, геометрія нижньої секції відповідає вимозі перемішування органічного розчинника при керованому гідродинамічному режимі переважно з метою одержання чітко структурованої дисперсії "масло у воді", зокрема, з урахуванням вимог оптимізації масообміну і швидкого і повного розділення фаз.

Шлам з крупними кристалами розвантажують через випускний отвір 38 в нижній частині пристрою, тоді як розсіл з дрібними кристалами втягується через циліндровий екран аналогічним чином, як і в звичайному кристалізаторі у вигляді всмоктувальної труби з екраном. Проте, загальна конструкція відрізняється від відомого декантера. Потік сировини, що подається, направлений вгору, тоді як потоки розділених важких фаз (розсіл і кристали) направлені вниз. Відокремлена легка фаза з верхньої частини верхньої секції переливається через відомий горизонтальний злив 42. Регенований розчинник подають через один або декілька підвідних трубопроводів, таких як підвідний трубопровід 16 в нижній секції пристрою. Далі регенований розчинник циркулює через всмоктувальну трубу переважно у вигляді дисперсії "масло у воді". Частина дисперсії, витрата якої регулюється коаксіальним вертикальним екраном 28, направляється вгору в декантер. У декантері відбувається розділення дисперсії з утворенням прозорого шару насиченого розчинника, який знаходиться над зливом 42 і переливається через нього у верхній частині пристрою, тоді як водна фаза і кристали опускаються вниз за рахунок гравітації і повертаються у нижню секцію. Двигун 48 приводить у рух пропелерну мішалку 14, обертаючи вал 50. В інших прикладах здійснення даного винаходу двигун може бути розташований під кристалізатором, при цьому крутий момент передається валом, який сполучає двигун з пропелерною мішалкою.

Пристрій і способи згідно з даним винаходом можуть бути використані для вдосконалення різних процесів екстрагування розчинником - кристалізації в різних сферах застосування, у тому числі без обмеження вищезгаданої реакції обмінного розкладання у поєднанні з екстрагуванням розчинником одного з продуктів. Новий пристрій може бути застосований для одночасного проведення всіх або декількох типових процесів (1) - (5), опис яких приведений вище. Пристрій згідно з даним винаходом може бути використаний для кристалізації солі при прямому

охладжуванні з насиченого розчину з використанням розчинника, що частково не змішується, для відведення тепла, зокрема, тепла процесу кристалізації нітрату калію з розчину багатого нітратом калію шляхом кристалізації при прямому охолодженні інертним розчинником, що частково не змішується, таким як, зокрема, високомолекулярний парафін. Згідно з додатковим

5 аспектом даного винаходу пристрій згідно з даним винаходом може бути використаний для проведення будь-якої реакції у поєднанні з кристалізацією і екстрагуванням розчинником за допомогою будь-якого розчинника, що частково не змішується, для протікання процесу реакції і кристалізації. Приклади таких розчинників включають парафіни, вуглеводні, спирти, кетон,

10 прості ефіри, складні ефіри, рідкі катіоніти або рідкі аніоніти, або їх суміші. Згідно з даним винаходом можливе застосування різних конструктивних особливостей пристрою внутрішніх екранів з метою здійснення нового і оригінального способу згідно з даним винаходом.

Приклади реальних способів

Приклад 1

15 Був отриманий продукт у напівпромисловому масштабі з використанням реактора, який є прикладом здійснення даного винаходу для виробництва нітрату калію. Спосіб згідно з даним винаходом застосовували для одночасного проведення реакції, екстрагування розчинником і кристалізації нітрату калію в одному і тому ж реакторі.

20 Хлорид калію, 60 % азотну кислоту і регенований розчинник подавали у всмоктувальну трубу. Кристалізатор включав всмоктувальну трубу з діаметром 650 мм, оснащену турбіною з похилими лопатями із швидкістю обертання 160 об./хв.

Протягом 24 годин каталізатор безперервно знаходився в роботі в сталому режимі, забезпечуючи виробництво кристалів нітрату калію з розміром частинок D_{50} , що складає 390 мікрон.

25 Для порівняння кристали, отримані з використанням відомих реакторів для послідовного змішування, які працюють при аналогічних композиціях потоку і температурних режимах, мали розмір частинок D_{50} , що дорівнювало 280 мікрон.

Приклад 2

30 Реактор, виготовлений згідно з даним винаходом, застосовували для виробництва нітрату калію в промисловому масштабі. Спосіб згідно з даним винаходом проводили для одночасного здійснення реакції, екстрагування розчинником і кристалізації, отримуючи при цьому нітрат калію. Хлорид калію, 60 % азотну кислоту і регенований розчинник подавали у всмоктувальну трубу. Кристалізатор включав всмоктувальну трубу з діаметром 1850 мм, оснащену турбіною з похилими лопатями із швидкістю обертання 55-65 об./хв.

35 Протягом 24 годин каталізатор безперервно знаходився в роботі в сталому режимі, забезпечуючи виробництво кристалів нітрату калію з розміром частинок D_{50} , що дорівнювало 450 мікрон.

Приклад 3

40 Реактор, виготовлений згідно з даним винаходом, застосовували для кристалізації нітрату калію при охолодженні в промисловому масштабі з розсолу, насиченого нітратом калію. Розсіл (важка фаза) перемішували в реакторі з охолодженим розчинником (легка фаза), отримуючи при цьому кристали нітрату калію з розміром частинок D_{50} , що дорівнювало 520 мікрон.

45 ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

1. Реакційно-кристалізаційний пристрій для проведення реакції і (або) екстрагування розчинником і (або) кристалізації розчинних солей, при цьому пристрій включає:

• верхню секцію, яка має верхню частину і декантер, при цьому декантер включає:

50 вертикальну ємність, оснащену горизонтальним зливом у верхній частині верхньої секції; випускний отвір у верхній частині верхньої секції для відведення легкої фази у верхній частині декантера;

• нижню секцію, що містить кристалізатор, який включає:

коаксіальну всмоктувальну трубу;

55 щонайменше один підвідний трубопровід;

мішалку, розміщену всередині всмоктувальної труби;

щонайменше один випускний отвір в нижній частині для розвантаження шламу, який містить кристали; і

60 • проміжну секцію, яка розташована між нижньою секцією і верхньою секцією так, щоб забезпечувався рідинний зв'язок між секціями, і яка включає щонайменше один коаксіальний

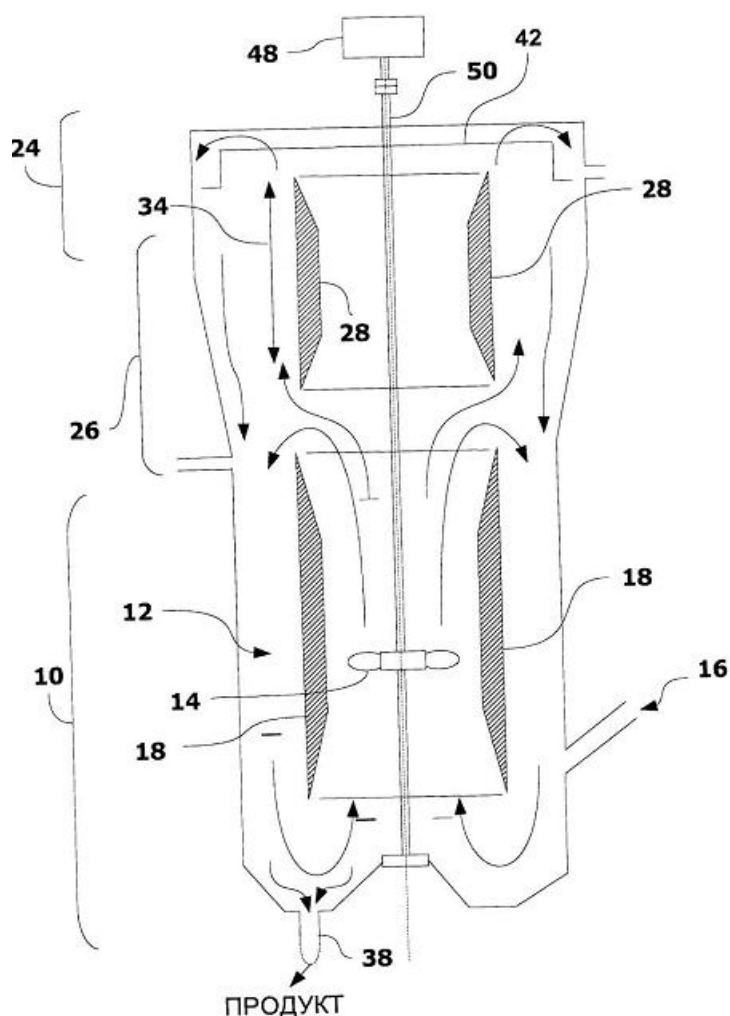
вертикальний екран, при цьому між всмоктувальною трубою і коаксіальним вертикальним екраном є зазор, при цьому при використанні забезпечується регулювання зазору шляхом переміщення вертикального екрану у напрямі вгору або у напрямі вниз.

2. Спосіб одержання кристалів з використанням пристрою за п. 1, в якому щонайменше дві рідкі фази і щонайменше одну тверду фазу перемішують і утворюють суміш для проведення реакції і екстрагування розчинником для формування щонайменше однієї кристалічної фази, важкої фази і легкої фази, при цьому спосіб включає:

- екстрагування частини легкої фази із суміші;
- відведення з верхньої секції щонайменше частини легкої фази; і
- розвантаження з нижньої секції кристалів, що утворилися в пристрої, і частини важкої фази.

3. Спосіб за п. 2, в якому тепло протікаючої реакції, тепло процесу кристалізації і тепло охолодження відводять легкою фазою, при цьому спосіб включає:

- перемішування щонайменше двох фаз, однієї легкої і однієї важкої фази; в якому температура легкої фази нижча за температуру важкої фази;
- формування щонайменше однієї твердої кристалічної фази і двох рідких фаз;
- відведення частини легкої фази з верхньої секції; і
- розвантаження кристалів і частини важкої фази з нижньої секції.



Комп'ютерна верстка А. Крулевський

Державна служба інтелектуальної власності України, вул. Василя Липківського, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

ДП "Український інститут інтелектуальної власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601