



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102574083 B

(45) 授权公告日 2015. 01. 28

(21) 申请号 201080045832. 5

(22) 申请日 2010. 10. 11

(30) 优先权数据

09172810. 5 2009. 10. 12 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2012. 04. 11

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2010/065184 2010. 10. 11

(87) PCT国际申请的公布数据

W02011/045266 DE 2011. 04. 21

(73) 专利权人 巴斯夫欧洲公司

地址 德国路德维希港

(72) 发明人 F·姆尔泽纳 U·蒙戈

M·舍恩赫尔 T·赫丹弗德

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 刘金辉 林柏楠

(51) Int. Cl.

B01J 2/04 (2006. 01)

C07C 227/42 (2006. 01)

C11D 3/33 (2006. 01)

C11D 11/00 (2006. 01)

(56) 对比文件

WO 2009/103822 A1, 2009. 08. 27, 说明书第 2-13 页.

WO 2009/103822 A1, 2009. 08. 27, 说明书第 2-13 页.

CN 101528907 A, 2009. 09. 09, 说明书第 2-7 页.

US 2970057 A, 1961. 01. 31, 说明书第 1 栏第 29-72 行.

US 4070766 A, 1978. 01. 31, 说明书第 1 栏第 5-55 行.

审查员 王晓龙

权利要求书2页 说明书9页 附图2页

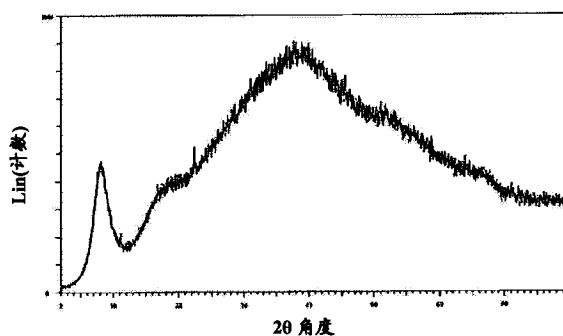
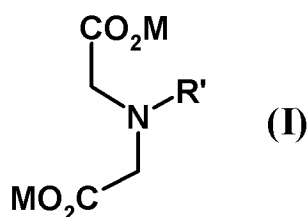
(54) 发明名称

制备包含一种或多种络合剂盐的粉末的方法

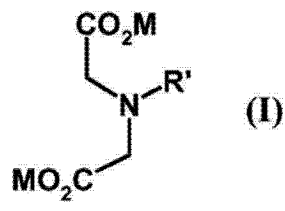
(57) 摘要

本发明涉及一种制备包含一种或多种通式 (I) 的络合剂盐的粉末的方法, 其起始于包含所述一种或多种络合剂盐的水溶液, 其浓度基于水溶液的总重量为 10-80 重量%, 以喷雾干燥方法进行, 其包括雾化步骤和干燥步骤, 其中雾化步骤在与存在于水溶液中的络合剂盐相同的络合剂盐或一种或多种与其不同的络合剂盐的结晶细粉加入下进行, 其中结晶细粉的平均粒径的上限比根据该方法获得的粉末的平均粒径的下限至少 $\frac{1}{2}$, 比例基于根据该方法获得的粉末的重量为

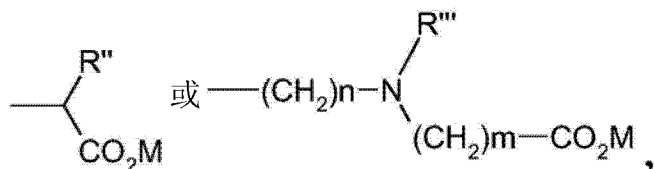
0. 1-20 重量%。



1. 一种制备包含一种或多种通式 (I) 的络合剂盐的粉末的方法：



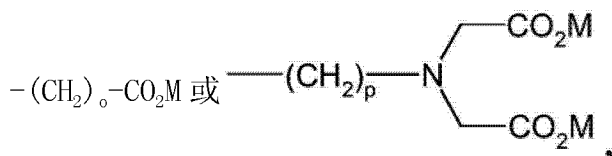
其中 R' 为氢或以下基团中的一个：



其中 R'' 为氢、C₁-C₁₂ 烷基或其中 q=1-5 的基团 $-(\text{CH}_2)_q\text{---COOM}$,

n 和 m 在每种情况下为 0-5 的整数,

R''' 为氢或可额外地被至多 5 个羟基取代的 C₁-C₁₂ 烷基或 C₂-C₁₂ 链烯基,或以下基团中的一个：



其中 o 和 p 在每种情况下为 0-5 的整数,

M 彼此独立地为相应化学计量的氢、碱金属、碱土金属、铵或取代的铵,

- 起始于包含所述一种或多种络合剂盐的水溶液,其浓度基于水溶液的总重量为 10-80 重量 %,

- 以喷雾干燥方法进行,其包括雾化步骤和干燥步骤,其中雾化步骤在与存在于水溶液中的络合剂盐相同的络合剂盐或一种或多种与其不同的络合剂盐的结晶细粉加入下进行,其中结晶细粉的平均粒径的上限比所述方法之后获得的粉末的平均粒径的下限低至少 1/2,比例基于所述方法之后获得的粉末的重量为 0.1-20 重量 %,

其中,如果所进行的喷雾干燥方法是狭义的喷雾干燥,则随后获得的粉末的平均粒径为 50-300 μm,在雾化步骤中使用平均粒径上限为至多 25 μm 的结晶细粉;如果所进行的喷雾干燥方法为喷雾造粒,则随后获得的粉末的平均粒径为 200-2000 μm,在雾化步骤中使用平均粒径上限为至多 100 μm 的结晶细粉。

2. 根据权利要求 1 的方法,其中所述喷雾干燥方法在喷雾塔中进行。

3. 根据权利要求 1 的方法,其中所述喷雾干燥方法为喷雾造粒,其中在雾化步骤中,将包含所述一种或多种络合剂盐的水溶液喷雾至包含所述一种或多种式 (I) 的络合剂盐的细粒的流化床中。

4. 根据权利要求 2 的方法,其中在喷雾塔中联合流化床并进行集聚喷雾干燥。

5. 根据权利要求 1 的方法,其中所述喷雾干燥方法为喷雾集聚,其在具有搅拌内部件的混合器中进行,以产生随后在另一设备中完全干燥的集聚体。

6. 根据权利要求 1 或 2 的方法,其中所用原料为如下水溶液:通过相应合成获得且包

含 30-50 重量 % 所述一种或多种络合剂盐,且在喷雾干燥工艺上游连接的工艺步骤中,在换热器或薄膜蒸发器中浓缩为基于水溶液的总重量 55-80 重量 % 络合剂盐。

7. 根据权利要求 1 或 2 的方法,其中所述干燥步骤在 0.1 巴绝对压力至 10 巴绝对压力下进行。

8. 根据权利要求 1 或 2 的方法,其中在干燥步骤中的停留时间为 10 秒至至多 1 小时。

9. 一种配制剂,所述配制剂除这种配制剂的其它常规成分外,还以常规用于此的量包含根据权利要求 1-8 中任一项的方法制备的粉末作为用于碱土金属离子和重金属离子的络合剂。

10. 根据权利要求 9 的配制剂,其为洗涤剂或清洁剂配制剂。

11. 根据权利要求 1-8 中任一项的方法制备的粉末在生产压缩集聚体中的用途。

12. 根据权利要求 11 的压缩集聚体在固体清洁剂中的用途。

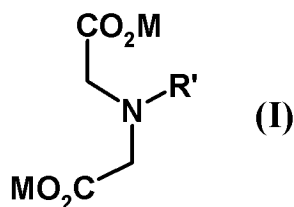
13. 根据权利要求 12 的用途,其中所述固体清洁剂意欲用于洗碗机。

14. 根据权利要求 13 的用途,其中用于自动洗碗机的清洁剂呈片剂形式。

制备包含一种或多种络合剂盐的粉末的方法

[0001] 本发明涉及一种制备包含一种或多种通式 (I) 的络合剂盐的粉末的方法以及上述粉末的用途：

[0002]



[0003] 例如常在洗涤剂 and 清洁剂中用作络合剂的氨基聚膦酸酯、聚羧酸酯或氨基聚羧酸酯，如乙二胺四乙酸 (EDTA) 仅在很小程度上是可生物降解的。

[0004] 节省成本的替代为甘氨酸 -N, N- 二乙酸衍生物，如甲基甘氨酸 -N, N- 二乙酸 (MGDA) 及其盐 - 如三碱金属盐 - 其具有有利的毒物学性能且可容易地生物降解。MGDA 及相关甘氨酸 -N, N- 二乙酸衍生物在清洁剂中的用途及其合成方法例如描述在 WO-A 94/029421 或 US 5, 849, 950 中。为了节省成本地生产甘氨酸 -N, N- 二乙酸衍生物，对各合成步骤的产率和分离的中间产物的纯度提出高的要求。

[0005] MGDA 尤其通过如下制备：使亚氨基二乙腈与乙醛和氢氰酸反应或使 α -丙氨腈与甲醛和氢氰酸反应，以及用氢氧化钠溶液使作为中间产物获得的甲基甘氨酸二乙腈 (MGDN) 碱性水解，得到 MGDA 的三钠盐。为获得高的 MGDA 产率和纯度，MGDN 通常作为中间产物分离且在随后的水解步骤中用作纯的物质。

[0006] 烷基甘氨酸 -N, N- 二乙腈水解的一个问题为其尤其是在碱性介质中的热不稳定性。由于烷基取代的空间需求，反向裂解反应是有利的。因此，已经开发了尽可能导致少量的 MGDA 及其盐的副产物形式的方法。

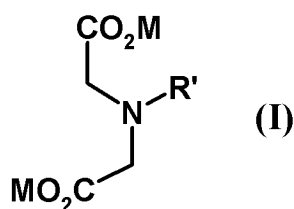
[0007] 制备少量的 MGDA 的副产物盐的改进方法描述在 WO 2006/120129 中。更多的现代生产方法通常导致约 35-40 重量%浓度水溶液，随后所述盐以可流动形式从中制备。

[0008] 现有技术中一个已知的后处理方法为在喷雾塔中将这类水溶液转化。这主要产生其中残余水分例如为 5 重量%数量级的无定形粉末。尽管较高的残余水分是可能的，它们仍然难以在喷雾塔中产生，此外，它们也是不受期待的，因为随后在顾客接下来储存时或在加工期间，可引起粉末结块。还已知的是，细粒不具有这类缺点且因此可毫无问题地加工。然而，细粒生产需要在喷雾塔中的粉末生产之后额外的再加工步骤，且因此较贵。在该再加工步骤中，将额外水分从喷雾塔中供入粉末，且造粒在加热和捏合下，停留 1 小时数量级的时间，经由结晶而进行。这种方法例如描述在 EP-A 08 45 456 中。

[0009] 因此，本发明目的为提供一种技术上简单的，用于制备上述络合剂盐的粉末的方法，其具有其进一步使用所需的性能，尤其是良好的储存和加工性能，其具有增加的结晶度和基于粉末总重量约 7-14 重量%的增加的残余水分，且是细粒状的。

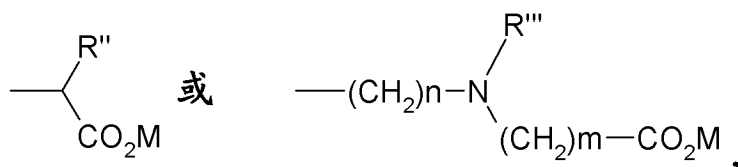
[0010] 该目的通过一种制备包含一种或多种通式 (I) 的络合剂盐的粉末的方法而实现：

[0011]



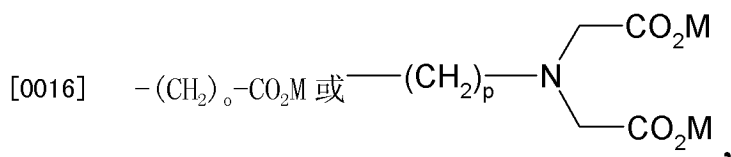
[0012] 其中 R' 为氢或以下基团中的一个：

[0013]



[0014] 其中 R'' 为氢、C₁-C₁₂ 烷基或其中 q = 1-5 的基团 -(CH₂)_q-COOM, n 和 m 在每种情况下为 0-5 的整数,

[0015] R''' 为氢或可额外地被至多 5 个羟基取代的 C₁-C₁₂ 烷基或 C₂-C₁₂ 链烯基,或以下基团中的一个：



[0017] 其中 o 和 p 在每种情况下为 0-5 的整数,

[0018] M 彼此独立地为相应化学计量的氢、碱金属、碱土金属、铵或取代的铵,

[0019] - 起始于包含所述一种或多种络合剂盐的水溶液,其浓度基于水溶液的总重量为 10-80 重量%,

[0020] - 以喷雾干燥方法进行,其包括雾化步骤和干燥步骤,其中雾化步骤在与存在于水溶液中的络合剂盐相同的络合剂盐或一种或多种与其不同的上式 (I) 的络合剂盐的结晶细粉加入下进行,其中结晶细粉的平均粒径的上限比所述方法之后获得的粉末的平均粒径的下限低至少 1/2,比例基于所述方法之后获得的粉末的重量为 0.1-20 重量%。

[0021] 已经发现的是,在简单的喷雾干燥方法中,通过起始于在结晶细粉存在下雾化的相同细粉的水溶液,可获得具有储存和加工所需性能的上述络合剂盐的粉末,所述细粉具有明显比在该方法之后获得的粉末的平均粒径的下限小的颗粒尺寸。

[0022] 对于本发明方法重要的是,在雾化步骤中提供喷雾,该喷雾在惰性气体,尤其是空气的连续相中包含有所述一种或多种络合剂盐的起始水溶液的液滴作为分散相,以及另一种包含一种或多种络合剂盐的结晶细粉的固体分散相。假定结晶细粉在干燥方法中提供晶种,水溶液的液滴可在其上结晶出来并生长。此外,通过将细的干燥的喷雾粉末返回至干燥区,该粉末的粒度可增加且在该方法中所得粉末的粒度测定可受到积极影响。此外,结晶细粉还具有将在喷雾干燥装置中获得的湿粉打粉的作用。

[0023] 就本发明而言,术语粉末应理解是指平均粒度为约 1 μm 至约 10mm 的可流动固体;对于上文所定义的在约 100 μm 之上的较粗颗粒,也可将术语“细粒”用作替代。

[0024] 包含一种或多种上述络合剂盐的粉末根据本发明,以喷雾干燥方法制备。

[0025] 历史上所发展的在喷雾干燥领域中特定主题的术语通常不统一使用;因此,将在

下文中说明与本发明相关的术语：

[0026] 在本发明的作为通用术语的情况下，术语喷雾干燥指其中将可以溶液或分散体存在的液体原料雾化并借助生产固体而干燥的所有方法。喷雾干燥方法的特征在于雾化和干燥的工艺步骤。它们可在相同设备或在相同设备的依次连接的区域中进行。

[0027] 任何喷雾干燥方法的第一个工艺步骤为将液体原料在惰性气体，通常是空气中雾化以产生喷雾，其中所述喷雾包含作为连续相的惰性气体，通常是空气，以及作为不连续相的细微分布的液体原料的液滴，此外取决于本发明方法还有由一种或多种络合剂盐的结晶细粉形成的固体分散相。喷雾的特征在于一定的液滴尺寸分布和液滴尺寸分布宽度（跨度）。

[0028] 通用术语喷雾干燥方法尤其包括下文所列的特定方法：

[0029] 狭义的喷雾干燥、集聚喷雾干燥、喷雾集聚和喷雾造粒。

[0030] 狭义的喷雾干燥是历史上最古老的喷雾干燥方法。它在喷雾塔中进行。第一个喷雾塔由 Niro 建于二十世纪三十年代。尽管喷雾塔的结构不同，原理是相同的：在每种情况下一个颗粒应精确地由来自喷雾塔中所得喷雾的每个小滴形成。由于在喷雾塔中的停留时间是有限的，喷雾塔中的小滴必须非常小，以能够在喷雾塔中干燥。通过狭义的喷雾干燥获得的喷雾粉末的平均粒度常常为约 50 μm 至约 300 μm 。

[0031] 根据喷雾塔中喷雾干燥的优选实施方案，可进行所谓的集聚喷雾干燥，其由喷雾塔制造商在二十世纪八十年代开发，以降低喷雾粉末中的粉尘比例。在该方法中，将喷雾粉末的细粒比例在喷雾塔中分离并再循环至雾化器区域。颗粒在该处与仍是液体的喷雾接触且能够集聚，即两个或更多个小颗粒连接在一起，在每种情况下产生较大颗粒，即所谓的集聚体。由于集聚体需要比单个颗粒更长的干燥时间，将流化床联合喷雾塔中以增加停留时间。这类具有联合的流化床的喷雾塔例如已知为 Fluidized Spray Dryer (FSD)，Niro 或 Spray Bed Dryer (SBD)，Anhydro。

[0032] 在喷雾干燥方法的另一变型，即所谓的喷雾集聚中，将存在于具有搅拌的内部件的混合器中的粉末通过在粘合流体中喷雾而粘合，以产生较大的颗粒，即所谓的集聚体。在混合器中喷雾集聚的情况下，干燥器必须连接在下游处，其尤其可为流化床。喷雾集聚可连续或不连续地进行。

[0033] 在喷雾干燥方法的另一方法变型，即所谓的喷雾造粒中，将液体原料喷雾至流化床。喷雾滴在此处主要沉积在已存在于流化床中的颗粒上且有助于其进一步增长。最终产物经常通过筛分或筛选而由较宽的流化床比例中获得。常将粗材料磨碎并与分离出的细颗粒材料一起返回至流化床。因此，该方法比狭义的喷雾干燥或喷雾集聚更复杂。然而，它可获得较大的颗粒以及较窄的粒度分布。

[0034] 本发明喷雾干燥方法优选可以上述方法变型中的每种进行，其中在每种情况下必须的是，在雾化步骤中使用与存在于起始水溶液中的盐相同的络合剂盐或一种或多种与其不同的上式 (I) 的络合剂盐的结晶细粉，其中结晶细粉的平均粒径的上限比该喷雾干燥方法之后获得的粉末的平均粒径的下限低至少 $\frac{1}{2}$ 。

[0035] 结晶细粉和在本发明方法之后获得的粉末的平均粒径通常通过诸如激光衍射（如 Malvern）或光学方法（如 CamSizer）的方法而测定。

[0036] 如果所进行的喷雾干燥方法是狭义的喷雾干燥，则随后获得的粉末的平均粒径常

常为约 50–300 μm 。因此,在雾化步骤中,必须使用平均粒径上限为至多 25 μm 的结晶细粉。

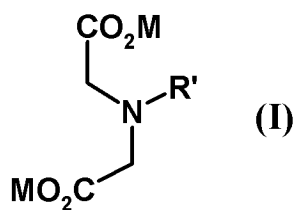
[0037] 如果所进行的喷雾干燥方法为喷雾造粒,则获得平均粒径通常为约 200–2000 μm 的粉末。因此,必须使用平均粒径的所允许上限为至多 100 μm 的结晶细粉。

[0038] 根据本发明,加入喷雾干燥方法的结晶细粉的重量比例基于在该方法之后获得的粉末的重量为约 0.1–20 重量%,优选基于在该方法之后获得的粉末的总重量为约 4–10 重量%。

[0039] 所用原料优选为如下水溶液:其通过相应合成获得且包含约 30–50 重量%一种或多种络合剂盐,且在喷雾干燥工艺上游连接的工艺步骤中,在换热器或薄膜蒸发器中浓缩为基于水溶液的总重量约 55–80 重量%络合剂盐。

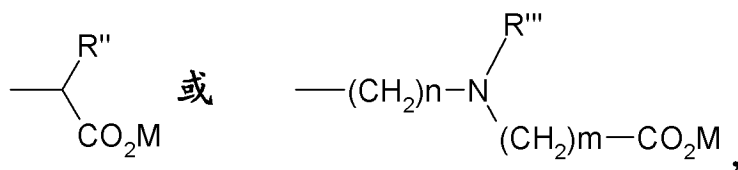
[0040] 所述一种或多种络合剂盐相应于以下通式:

[0041]



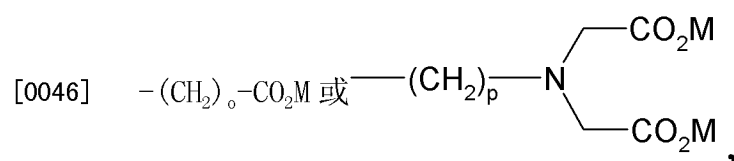
[0042] 其中 R' 为氢或以下基团中的一个:

[0043]



[0044] 其中 R'' 为氢、 $\text{C}_1\text{--C}_{12}$ 烷基或其中 $q = 1\text{--}5$ 的基团 $\text{---}(\text{CH}_2)_q\text{---COOM}$, n 和 m 在每种情况下为 0–5 的整数,

[0045] R''' 为氢或可额外地被至多 5 个羟基取代的 $\text{C}_1\text{--C}_{12}$ 烷基或 $\text{C}_2\text{--C}_{12}$ 链烯基,或以下基团中的一个:



[0047] 其中 o 和 p 在每种情况下为 0–5 的整数,

[0048] M 彼此独立地为相应化学计量的氢、碱金属、碱土金属、铵或取代的铵。

[0049] 它们优选为甘氨酸 ---N, N--- 二乙酸的衍生物或谷氨酰胺 N, N--- 二乙酸的衍生物。还优选乙二胺三乙酸或次氨基三乙酸的衍生物。

[0050] 特别优选的甘氨酸 ---N, N--- 二乙酸的衍生物为甲基甘氨酸 ---N, N--- 二乙酸的碱金属盐,在下文中称作 MGDA。

[0051] 喷雾干燥方法的干燥步骤优选在约 0.1 巴绝对压力至 10 巴绝对压力下,尤其是在约 0.8 巴绝对压力至 2 巴绝对压力下进行。

[0052] 干燥步骤中的停留时间优选为约 10 秒至至多 1 小时。

[0053] 本发明还提供了一种配制剂,所述配制剂除这种配制剂的其它常规成分外,还以

常规用于此的量包含根据上述方法获得的粉末或其水溶液作为用于碱土金属离子和重金属离子的络合剂。

[0054] 配制剂尤其可为洗涤剂 and 清洁剂配制剂。

[0055] 本发明还进一步提供了通过上述方法获得的粉末在生产压缩集聚体中的用途,以及压缩集聚体在固体清洁剂中的用途。

[0056] 上述清洁剂尤其可意欲用于自动洗碗机。它们尤其可为用于洗碗机的片剂。

[0057] 本发明喷雾干燥方法还可使用一种或多种络合剂盐和其它物质的混合物进行。其它物质尤其应理解为是指常用于洗涤剂和清洁剂工业的辅助剂和添加剂。例如可使用表面活性剂、聚合物、无机盐和 / 或柠檬酸盐。就在洗碗机领域中的应用而言,如下是合适的:无机盐,如碳酸盐、硫酸盐、磷酸盐、硅酸盐;有机盐,如柠檬酸盐;聚合物,如聚碳酸酯或磺化聚合物或膦酸酯。由于这类混合物,可以更简单地设计生产洗涤剂和清洁剂的生产方法。

[0058] 通过上述方法获得的粉末尤其可与常规辅助剂和添加剂混合使用。

[0059] 根据本发明方法,尤其可获得结晶度 $\geq 30\%$ 的甲基甘氨酸-N,N-二乙酸三钠盐粉末,其包含具有以 $^{\circ}$ 表示的下述衍射角 2θ 处的以埃表示的d值的第一晶型:

[0060]

$2\theta (^{\circ})$	d 值 (埃)
8.4	10.5
9.5	9.3
11.1	8.0
13.2	6.7
13.9	6.35
15.8	5.6
16.5	5.36
16.84	5.26
17.34	5.11
17.67	5.02
18.92	4.69
20.29	4.37
21.71	4.09
22.3	3.98

23.09	3.85
24.74	3.59
25.36	3.51
27.04	3.29
28.28	3.15
29.63	3.01
30.09	2.97

[0061] 和 / 或在 X- 射线粉末衍射谱图中具有对应于下表的以° 表示的各衍射角 2θ 处的以埃表示 d 值的第二晶型：

[0062]

$2\theta (^{\circ})$	d 值 (埃)
8.2	10.80
10.5	8.40
15.55	5.70
16.47	5.38
17.09	5.18
18.10	4.90
18.82	4.71
21.00	4.23
21.35	4.16
22.64	3.92
23.69	3.75
24.73	3.60
26.75	3.33
28.93	3.08

29.88	2.99
31.46	2.84
31.88	2.80

[0063] 在下文中,本发明通过参考附图和工作实施例更详细阐述。

[0064] 具体附图如下:

[0065] 图 1 显示了根据工作实施例 1(用于对比)获得的粉末的 X-射线衍射谱图,

[0066] 图 2-4 显示了在每种情况下根据工作实施例 2-4 获得的粉末的 X-射线衍射谱图(根据本发明)。

[0067] 此处,在附图中,横坐标为以 $^{\circ}$ 表示的 2θ 衍射角,纵坐标为以计数(脉冲)(无量纲)表示的测量强度。

[0068] X-射线粉末衍射仪测量在购自 Bruker AXS(Karlsruhe)的 D8 Advance[®]衍射仪上进行。Cu-K α -辐射反射用对初始侧和第二侧调整的可变光阑测量。 2θ 测量范围为 2° 至 80° ,步长为 0.01° 并且每角度步长的测量时间为 3.6 秒。

[0069] 结晶度以已知的方式由 X-射线粉末衍射谱图获得,这通常如下进行:测量结晶相和无定型相的表面比例并使用这些数据计算结晶度 CD,CD 为结晶相的面积 I_c 与由无定型相的面积 I_a 和结晶相的面积 I_c 组成的总面积之比:

[0070] $CD = I_c / (I_c + I_a)$ 。

[0071] 结晶度的确定尤其可使用软件程序,例如购自 Bruker AXS 的软件程序 TOPAS[®]进行。

[0072] 为此,首先测量无定型样品并借助 6 根单独的线在曲线拟合(profile fit)中拟合线性过程。然后固定这些线的线位置和它们的半宽度并将这些值用作“无定型相”。

[0073] 对于待进行测量以确定结晶度的样品,然后测定结晶相的表面比例和无定型相的表面比例,并根据上述公式由这些数据计算结晶度 CD。

[0074] 所用无定型相如下所定义。

[0075] 结晶相同样可类似于无定型相经由其单独的线位置定义,或者参照如下晶格定义,这些晶格常数为所谓的(hkl)相($a = 33.63$ 、 $b = 11.36$ 和 $c = 6.20$,以及空间群 Pbcm),其中晶格参数为可自由再定义的变量。背景拟合为一阶多项式。

[0076] 程序 TOPAS[®]计算所测量的衍射图和由无定型相和结晶相组成的理论衍射图之间的最优拟合。

[0077] 工作实施例:

[0078] 工作实施例 1(用于对比):在不加入结晶细粉下的典型喷雾干燥

[0079] 将 60kg/h 固体含量为 40%的 Na3-MGDA 水溶液的定量料流在板式换热器蒸发器(加热面积 $1.7m^2$)中蒸发至固体含量为 59%并在分离容器中分离。蒸发在分离器中,在 $152^{\circ}C$ 的壁温(蒸汽加热)和 2.5 巴的绝对压力下进行。

[0080] 将蒸发的溶液在约 $128^{\circ}C$ 的温度下,使用齿轮泵计量加入下游的活塞膜式泵中并使用单一材料喷嘴喷雾至喷雾塔。

[0081] 喷雾塔的直径为 800mm,长度为 12m。喷雾塔在量为 1400kg/h 的空气和 $160^{\circ}C$ 的进

气温度下操作。产物出口温度为 127℃ 且干燥产物的固体含量为 94.1%。将产物经由 2 点排放分离出来（直接在喷雾塔处和下游过滤器处）。

[0082] 以该方式制备的产物为可浇注的粉末。堆积密度为 529kg/m³。X-射线结构分析表明产物是无定形的。

[0083] 该样品的储存行为在干燥器试验中评估。为此，在 20℃ 和 76% 的相对大气湿度下将 3g 样品储存在干燥器中的开口量杯中经 144 小时时间。然后确定样品的质量增加并评估样品的可浇注性。质量增加为 27.1% 且样品已经开始溶解，即其是湿的且不再可浇注。

[0084] 工作实施例 2 (根据本发明)：加入结晶细粉下的喷雾塔

[0085] 将 75kg/h 固体含量为 40% 的 Na₃-MGDA 水溶液的定量料流在板式换热器蒸发器（加热面积 1.7m²）中蒸发至固体含量为 60% 并在分离容器中分离。蒸发在分离器中，在 156℃ 的壁温（蒸汽加热）和 2.5 巴的绝对压力下进行。

[0086] 将蒸发的溶液在约 130℃ 的温度下，使用齿轮泵计量加入下游的活塞膜式泵中并使用单一材料喷嘴喷雾至喷雾塔。

[0087] 喷雾塔的直径为 800mm，长度为 12m。喷雾塔在量为 1400kg/h 的空气和 202℃ 的进气温度下操作。将 4kg/h 结晶细粉 Na₃-MGDA 的质量料流借助注射器吹入喷雾塔中。产物出口温度为 99℃ 且干燥产物的固体含量为 90.2%。将产物经由 2 点排放分离出来（直接在喷雾塔处和下游过滤器处）。

[0088] 以该方式制备的产物为可浇注的粉末。堆积密度为 568kg/m³。X-射线结构分析表明产物是结晶的。

[0089] 该样品的储存行为在干燥器试验中评估。为此，在 20℃ 和 76% 的相对大气湿度下将 3g 样品储存在干燥器中的开口量杯中经 144 小时时间。然后确定样品的质量增加并评估样品的可浇注性。质量增加为 20.4% 且样品仅略微结块，且可通过温和地敲击而再转化为可浇注状态。

[0090] 工作实施例 3 (根据本发明)：在具有联合的流化床的喷雾塔中集聚喷雾干燥（流化喷雾干燥器 (FSD)）

[0091] 将 500g 浓度为 41%，总的固体含量为 46 重量% 的 Na₃-MGDA 水溶液用 150g 去离子水稀释。然后在室温下将溶液在具有搅拌器的玻璃烧瓶中搅拌并随后供入实验室规模的具有联合的流化床的喷雾干燥器，并在 130℃ 下引入干燥空气，流化床的进气温度为 110℃ 且经由两种材料喷嘴雾化。在干燥方法的第一段中，使液滴干燥并在床中形成造粒种子。然后降低床的温度以开始造粒段，期间使造粒核与进料溶液集聚。从喷雾干燥器中连续除去所得细粒。溶液的造粒在 64-74℃ 的床温下进行。产物具有 6.5 重量% 的残余水分，700kg/m³ 的高的堆积密度且可非常易于浇注。在 20℃ 和 76% 的相对大气湿度下在干燥器中 144 小时之后，产物仍可浇注，X-射线衍射（图 3）表明 70% 的结晶比例。

[0092] 工作实施例 4 (根据本发明)：在加入结晶细粉下喷雾造粒

[0093] 将固体含量为 48.8% 的 Na₃-MGDA 水溶液在连续操作的实验室喷雾流化床上喷雾造粒。锥形流化床的底直径为 150mm，顶直径为 300mm，且具有内部软管过滤器和充气雾化喷嘴，用它可使喷雾从下进入流化床。流化床在 55Nm³/h 氮气，140℃ 的入口温度和 79℃ 的流化床温度下操作。将来自前述实验的 Na₃-MGDA 喷雾细粒作为初始投料引入流化床。经 1.92 小时时间，将总计量为 6.03kg 的溶液喷入。为此，充气雾化喷嘴在室温下和 3.3 巴（绝对）

的压力下,用 $4.7\text{Nm}^3/\text{h}$ 氮气操作。固体经由螺杆从流化床中排出,以使流化床水平保持恒定。将所排放固体每隔 30 分钟筛分出来。46.8%所排放颗粒的粒度范围为 $355\text{--}1250\ \mu\text{m}$ 。该部分的堆积密度为 $778\text{kg}/\text{m}^3$ 且其水含量为 11.8 质量%。将筛分出来的小于 $355\ \mu\text{m}$ 的细粒每隔 30 分钟返回至流化床。

[0094] 以该方式制备的产物是可流动的细粒。X-射线结构分析表明该产物包含上文所定义的第一晶型的晶体且 71%结晶。

[0095] 该样品的储存行为在干燥器试验中评估。为此,在 20°C 和 76%的相对大气湿度下将 3g 样品储存在干燥器中的开口量杯中经 144 小时时间。然后确定样品的质量增加并评估样品的可浇注性。质量增加为 25.8%且样品仅略微结块,且可通过温和地敲击而再转化为可浇注状态。

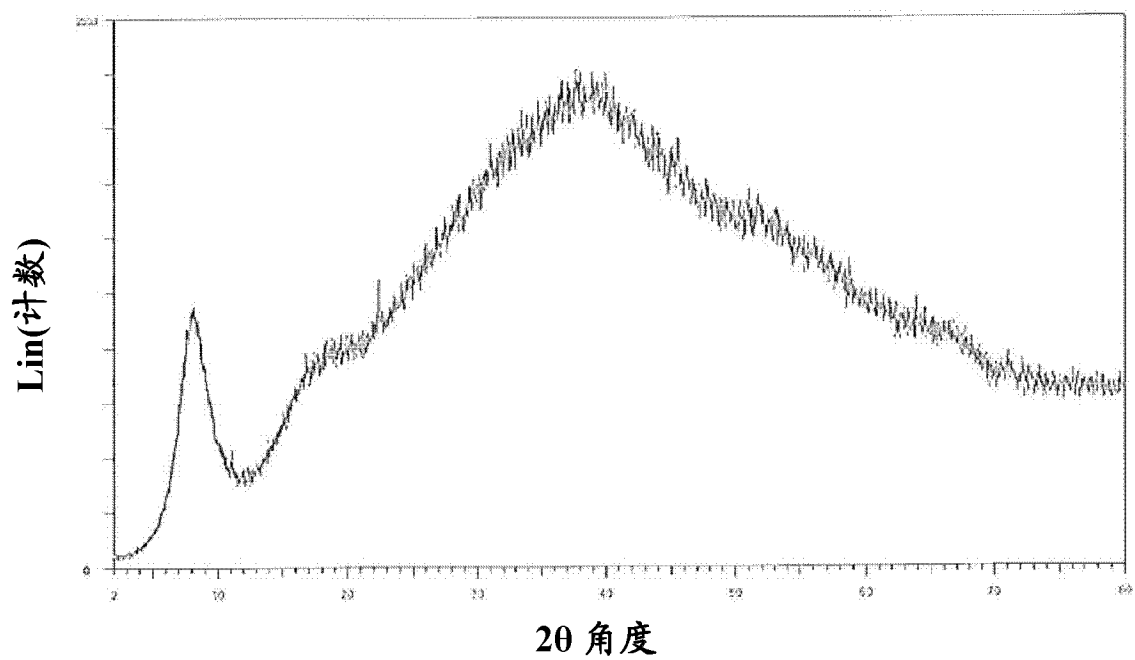


图 1

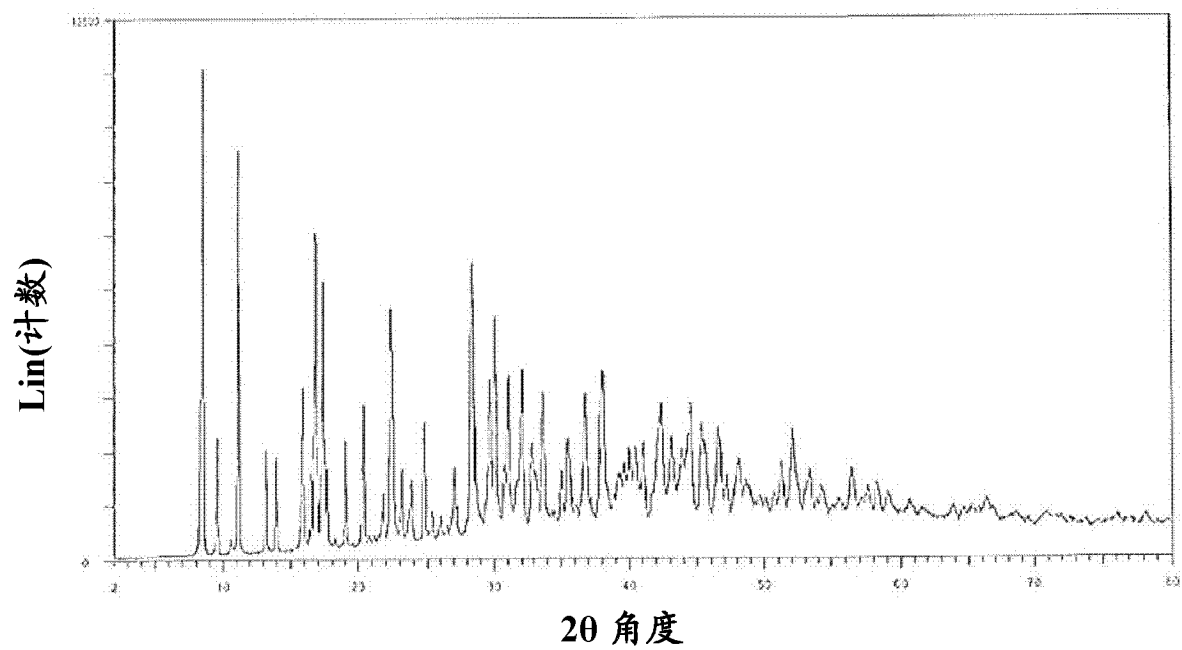


图 2

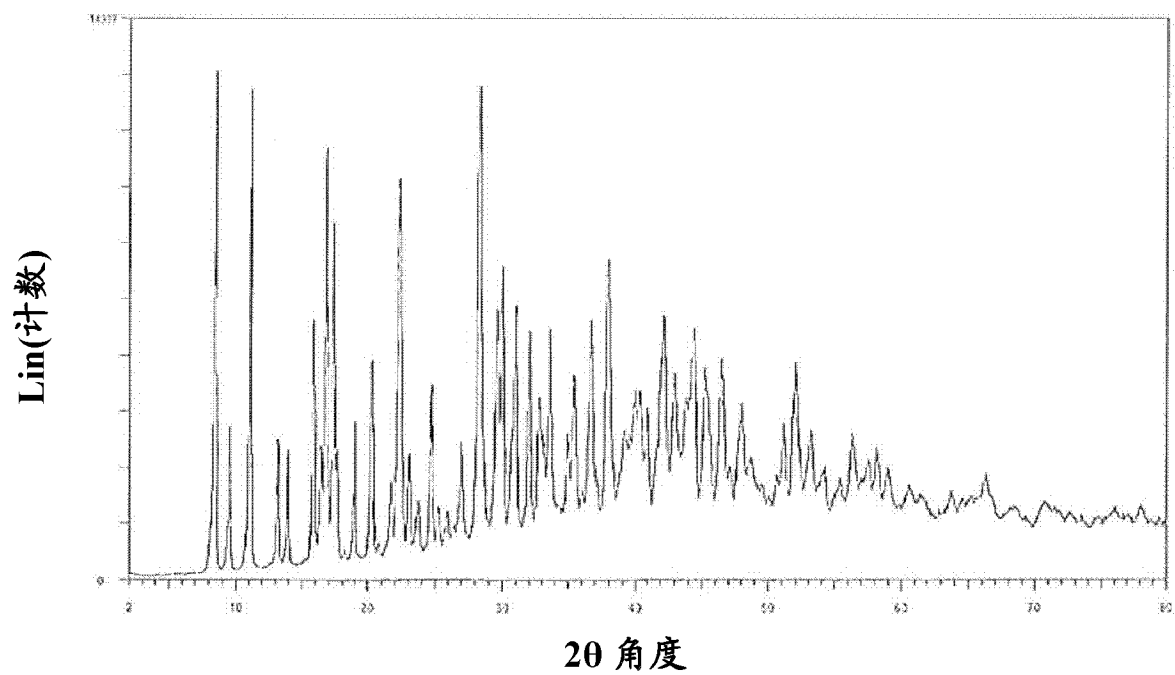


图 3

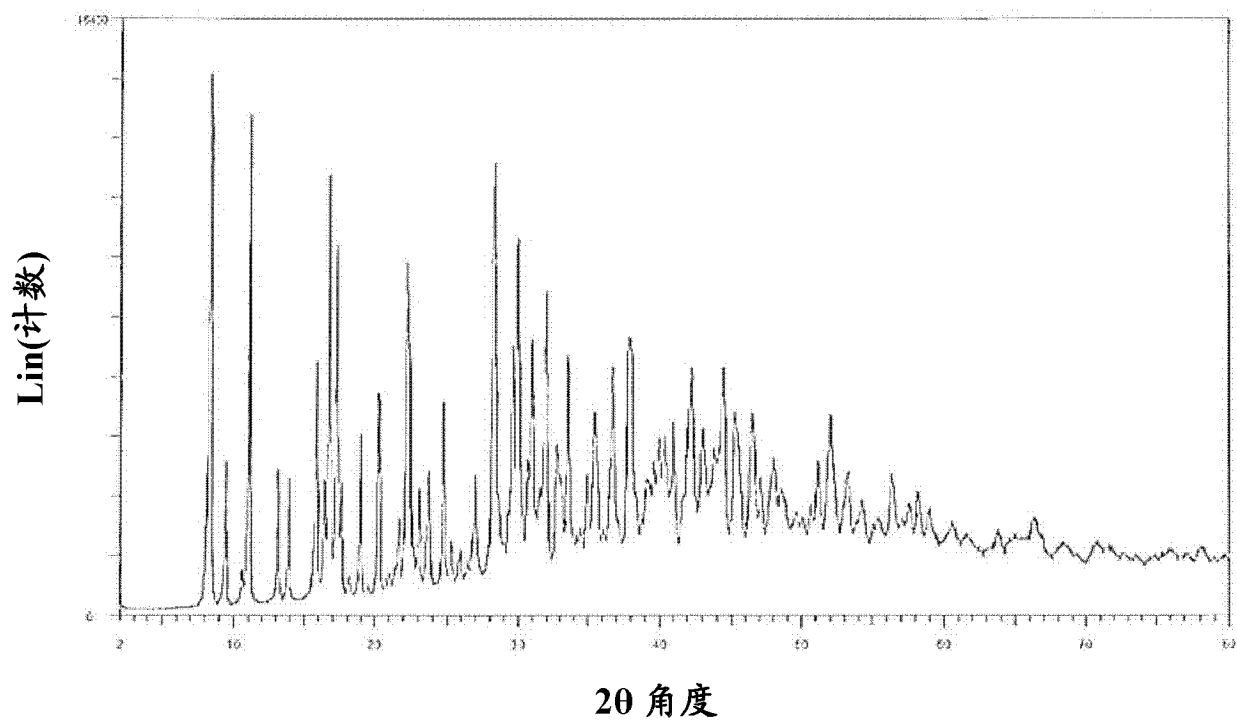


图 4