

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 90102323.X

[51]Int.Cl⁵

C01D 7/38

[45]授权公告日 1994年8月3日

[24]颁证日 94.5.15

[21]申请号 90102323.X

[22]申请日 90.4.24

[30]优先权

[32]89.4.24 [33]FR[31]8905513

[73]专利权人 索尔维公司

地址 比利时布鲁塞尔

[72]发明人 克罗德·布雷顿 莱昂·尼南

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

C01D 7/40

代理人 姜建成 卢新华

说明书页数:

附图页数:

[54]发明名称 碳酸氢钠结晶方法

[57]摘要

从过饱和碳酸氢钠水溶液开始,使该溶液循环流过由晶体构成的移动床,通过碳酸氢钠的结晶得到椭圆形或球形颗粒状的碳酸氢钠。

1. 由碳酸氢钠水溶液出发进行碳酸氢钠结晶的方法，其特征在于用过饱和的碳酸氢钠水溶液循环流过一个由碳酸氢钠晶体构成的移动床。

2. 按照权利要求1 的方法，其特征在于移动床是由碳酸氢钠晶体构成的流化床。

3. 按照权利要求1 的方法，其特征在于在移动床中使用了将一部分来自结晶过程的碳酸氢钠进行研磨而得到的碳酸氢钠晶体。

4. 按照权利要求1 的方法，其特征在于使用了用下列方法得到的过饱和碳酸氢钠水溶液：将饱和碳酸氢钠水溶液和比碳酸氢钠更易溶的一种钠盐的水溶液混合，然后将所得混合物中的所述钠盐转化为碳酸氢钠。

5. 按照权利要求4 的方法，其特征在于所述饱和碳酸氢钠水溶液是从晶体床收集的碳酸氢钠结晶母液。

6. 按照权利要求4 的方法，其特征在于所述钠盐是碳酸钠，通过用含有二氧化碳的气体处理上述混合物将碳酸钠转化为碳酸氢钠。

7. 按照权利要求4 的方法，其特征在于将饱和碳酸氢钠水溶液、氯化钠水溶液和不溶于碳酸氢钠水溶液的含氮有机碱混合，用含二氧化碳的气体处理生成的混合物，然后将含有含氮有机碱盐酸盐的有机相和含有过饱和碳酸氢钠水溶液的水相分开。

碳酸氢钠结晶方法

本发明涉及具有特定结构形态的碳酸氢钠及其制法。

制造碳酸氢钠有各种已知方法。

第一种是称作氨法并普遍在工业上应用的方法，它包括用含有二氧化碳的气体来处理含氨盐水（侯德榜：《小苏打的制造》第二版—美国化学学会专题系列丛书，Hafner 出版公司1969年出版，132至157页）。

另一种方法包括将饱和氯化钠水溶液与不溶于水的含氮有机碱混合（一般用胺），然后用含二氧化碳的气体处理得到的混合物（见SOLVAY & Cie 公司的法国专利申请2,545,079和2,551,428）。

为了生产打算专门用于食品的高纯碳酸氢钠，用含有二氧化碳的气体对碳酸钠水溶液进行处理（见SHREVE 著《化学加工工业》McGraw — Hill 图书公司1969年第二版，295页）。

在这些已知方法中，用含有二氧化碳的气体进行处理得到了碳酸氢钠结晶的水悬浮液。因而这些方法要涉及将此悬浮液过滤，以便从中提取出碳酸氢钠晶体并将这些晶体干燥。这两步操作都很费时、费钱，并需高额投资。干燥之后得到的碳酸氢钠一般呈细粉状，其颗粒的形状和粒度不规则，粒度分布常常也很宽。

本发明涉及一种具有新型结构形态的碳酸氢钠，它与已知的碳酸氢钠的不同之处在于，它形成时颗粒形状规则并具有较大粒度。

因此，本发明涉及一种椭球或球形颗粒状的碳酸氢钠。

在本发明的范围内，所述椭球颗粒是这样一种颗粒，它具有不带尖棱的基本呈曲线状的表面。它们一般具有从透镜状到理想球面状的回转外形。

按照一个具体实例，本发明的碳酸氢钠具有这样的形状，即平均轴比至少为 0.5，最好大于 0.7 的椭球状颗粒，所述平均轴比由下式定义：

$$\frac{\sum_{i=1}^n a_i : b_i}{n}$$

此处 a_i 和 b_i 分别表示颗粒的短径和长径， n 表示在碳酸氢钠颗粒的代表性试样中的颗粒数。

按照另一实例（这是特别具有优点的一个实例），本发明的碳酸氢钠具有如下颗粒形状：其平均直径至少为 0.25 毫米，最好大于 0.50 毫米，所述平均直径由下式定义：

$$\frac{\sum n_i d_i}{\sum n_i}$$

此处 n_i 表示在颗粒试样中平均直径为 d_i 的颗粒所占的重量分数（见 G. HERDAN 《小粒子统计学》Butterworths 公司 1960 年第二版，10 和 11 页）。

构成本发明碳酸氢钠颗粒的最佳平均直径取决于其预期的用途。适用于大多数用途的本发明碳酸氢钠，其平均颗粒直径为 0.50 至 3 毫米，平均轴比为 0.75 至 0.95。优选近于球状的颗粒。

在本发明碳酸氢钠的一个优选实例中，椭球形颗粒或球形颗粒是整块的。

所谓整块颗粒可理解为由碳酸氢钠的一种非附聚的单块形成

的颗粒。按照本发明，整块颗粒最好是结晶的。最好每个颗粒是一块多晶。

本发明的碳酸氢钠一般具有高硬度以及高抗冲击性和抗磨损性。它易于运输和储存，减少甚至消除了粉尘飞扬的危险。此外，它还具有在水中有适度的溶解速度这一特性。

本发明的碳酸氢钠有许多不同的用途，特别是可用于制药业，用于人畜食品、废水及酸水处理以及用来生产碳酸钠。

本发明还涉及一种制造碳酸氢钠的方法，这种方法是使过饱和的碳酸氢钠水溶液循环流过晶体的移动床。

在本发明的方法中，床上的晶体作为通过使过饱和溶液去过饱和而进行碳酸氢钠结晶的晶种。虽然可以使用碳酸氢钠以外的无机物晶体，但本发明最好使用碳酸氢钠晶体床。该晶体可用任何适当的已知技术来制备，例如前述的任一种先有技术。

按照本发明方法的一个优选实例，在该方法中结晶的碳酸氢钠有一部分被研磨，这部分研磨过的碳酸氢钠再循环到移动床上。实际上，已经观察到，当用本发明的方法制造的碳酸氢钠晶体进行研磨而得到一种颗粒，并用这种颗粒组成床作为碳酸氢钠结晶的晶种时，用本发明的方法制造的碳酸氢钠的质量得到了改善（特别是结晶的形态更规则了）。

移动床的定义是这样一种床，当通过碳酸氢钠溶液时，床上的颗粒保持持续运动的状态。它可用于任何适当的结晶装置中。

按照本发明方法的一个优选实例，移动床是一种公认定义上的流化床（见 GIVAUDON，MASSOT 和 BENSIMON 《化学工程概要》（法）Berger — Levrault 公司，Nancy 1960 年第一卷

353至370页)。为此目的,使用法国专利申请88.10402 (SOLVAY & Cie公司)中叙述并请求保护的技术是有益的,此技术包括使过饱和的溶液通过安装在床下且设计得能把过饱和溶液分布为垂直细流的分配器,保持分配器适当的温度以避免碳酸氢钠在其表面自发结晶。实施本发明方法的这个实例的适用装置包括一个垂直圆筒形罐和轴向安装在罐内的一根垂直管,管的出口紧靠罐的底部;由轴向管和罐的圆筒壁之间所限定的竖直环状室被流化床的分配器分成两段。当使用这种装置时,在分配器上方的环状室中使用了晶体床,过饱和溶液被送入轴向管,使该溶液径向进入靠近罐底的环状室穿过分配器使晶体床流化。

过饱和溶液的最佳过饱和度取决于各种参数,特别是其温度和可能存在的固体或溶解的杂质。实际上,在其它条件都相同的条件下,希望得到最大的过饱和度;然而,为了防止结晶床上方的结晶装置壁上发生意外结晶或者对晶体形态和机械性能有害的床结晶的随机生长,必须限制过饱和度。

过饱和溶液的温度不是关键的。然而实际上已观察到,溶液温度越高则床上晶体的增长速度就越大。不过,保持溶液的温度低于在结晶装置中存在的压力下该溶液的沸点较为有利。例如,当结晶装置中的压力是正常大气压时,在50至115℃之间的温度下最好使用过饱和度为0.5至1.5克/千克的碳酸氢钠水溶液。过饱和度表示每千克溶液中超过相当于饱和溶液的质量的碳酸氢钠质量数。

用来得到碳酸氢钠过饱和水溶液的装置并不关键。

按照本发明的一个优选实例,为了得到过饱和溶液,先将碳酸氢钠的水溶液(最好是饱和溶液)和一种在水中溶解度比碳酸氢钠要大

的钠盐水溶液混和，再将得到的混合物中的所述盐转变为碳酸氢钠。在本发明方法的这个实例中，必须控制操作条件，以避免将所述钠盐转变为碳酸氢钠的过程中发生碳酸氢盐沉淀。通过适当选择钠盐和被混合的水溶液的相对重量，或选择它们各自的浓度，就很容易实现上述条件。此种钠盐最好是氯化钠或碳酸钠。

在刚刚叙述过的本发明实例的第一个变式中，为了制造碳酸氢钠过饱和水溶液，将饱和的碳酸氢钠水溶液和含氮盐水混合，然后用含二氧化碳的气体处理得到的混合物，调节溶液和气体的相对量以防止碳酸氢钠沉淀。

在所述实例的第二个变式中，碳酸氢钠的饱和水溶液和碳酸钠水溶液混合，然后在受控制的条件下用含二氧化碳的气体处理得到的混合物，以防止碳酸氢钠沉淀。

在第三个变式中，将饱和碳酸氢钠水溶液、氯化钠水溶液和含有不溶于水的含氮有机碱且不溶于水的有机液体相混合，用含有二氧化碳的气体处理得到的混合物，调节水溶液、有机液体和气体的浓度或各自的量，以便在得到的反应混合物中得到碳酸氢钠的过饱和水溶液而不发生沉淀，然后将所述反应混合物倾析，分别回收过饱和的碳酸氢钠水溶液和含有含氮有机碱盐酸盐的有机相。

在本发明方法的这个变式中，含氮有机碱被定义为任何不溶于水且有足够的碱的特征而能与氯化氢反应生成碱的盐酸盐的含氮有机反应物。在本发明的这个变式中可以使用的含氮有机碱的例子是水不溶性亚胺及其衍生物、水不溶性季铵盐和水不溶性胺及胺衍生物。伯胺、仲胺或叔胺可无区别地使用。使用伯胺特别有利，其中特别好的伯胺是分子中含有12至24个碳原子，最好是12至14个碳原子的烷

基胺。

有机液体可以包括那些在实施此方法的条件下为液体的含氮有机碱。另外，它也可以是含氮有机碱在不溶于水的有机溶剂中的溶液。能够在本发明的范围内使用的有机溶剂的例子有二甲苯、丁基苯、甲基乙基苯，特别好的是石油溶剂和一些市售溶剂，其商品名为：

ISOPAR(ESSO 公司)，这是一种异链烷烃的混合物；SOLVESSO(ESSO 公司)，这是一种芳香化合物的混合物；SHELLSOL AB(Shell 公司)，这是一种芳香化合物的混合物；SHELLSOLK，这是一种脂族化合物的混合物。

“不溶于水”这个短语可理解为表示含氮有机碱以及适当情况下的溶剂在水中的溶解度不大于溶液重量的 2.5%，最好不大于 1%。

有机液体视需要可含有含氮有机碱的盐酸盐。不过一般说来，适宜的是有机液体中的含氮有机碱盐酸盐的重量与含氮有机碱和盐酸盐混合物的总重量之比不超过 0.25，建议此比值低于 0.20，最好低于 0.15。在下文中，此比值称作“有机液体中的盐酸盐比例”。

下面对附图的叙述将显示出本发明的具体特征与细节。

图 1 表示本发明方法的第一个特定实例的设备示意图；

图 2 表示本发明方法的第二个实例的设备示意图；

图 3 表示可在图 1 和图 2 的设备中使用的包含流化床的结晶装置垂直轴向剖面图；

图 4 和图 5 是用本发明的方法得到的碳酸氢钠结晶放大 40 倍的照片。

在这些图中，相同的数字编号表示相同的部件。

在图 1 的示意图中画出的装置包括反应室<1>和结晶室<2>。

向反应室< 1 >连续地同时加入饱和碳酸钠水溶液< 3 >、饱和（或稍过饱和）碳酸氢钠水溶液< 4 >和含有二氧化碳的气体< 5 >。气体< 5 >比如是从石灰窑回收的气体，至少含 60 %（重量）二氧化碳。

气体< 5 >的流速要调节到足以保证通过溶液< 3 >加入到室< 1 >中的全部碳酸钠都在此室中转变为碳酸氢钠。此外，溶液< 3 >和< 4 >以及气体各自的流速要调节到在室< 1 >中生成过饱和的碳酸氢钠水溶液，目的是防止碳酸氢钠沉淀。

因此，从反应室< 1 >排出的反应混合物< 6 >是碳酸氢钠的过饱和水溶液。它通过泵< 7 >被转送至结晶室< 2 >。未反应的多余气体< 11 >也从室< 1 >被排出。

在结晶室< 2 >中，过饱和溶液< 6 >从下往上垂直通过一个由平均粒径约为 0.25 至 1 毫米的碳酸氢钠晶体组成的床。晶体床的尺寸及过饱和溶液< 6 >向上通过的速度要调整到既能使全部床流化，又能避免溶液把较细的颗粒夹带出床。因此，随着溶液< 6 >通过床，床上的晶体依次长大，溶液< 6 >就逐渐去过饱和。用排料管< 8 >定期或连续地将占据结晶室底部的粗颗粒部分放出。晶体床高度要调整到使在室< 2 >上部收集的结晶母液是碳酸氢钠的饱和或稍过饱和的水溶液。此母液被加到反应室< 1 >中，在那里它构成上述的溶液< 4 >。

在图 2 所示的装置中，向反应室< 1 >中同时加入饱和氯化钠水溶液< 9 >、碳酸氢钠的饱和（或稍过饱和）水溶液< 4 >、含有二氧化碳的气体< 5 >和含有不溶于碳酸氢钠水溶液中的伯胺的有机液体< 10 >。有机液体< 10 >可以比如是商品名为 PRIMENE JMT

(Rohm & Haas 公司制造, 分子中含有 18~24 个碳原子) 的伯烷基胺在二甲苯中 50% (重量) 的溶液。另外, 有机液体也可是分子中含有少于 18 个碳原子的液体伯烷基胺, 不把它溶在溶剂中使用, 比如, 分子中含有 12~14 个碳原子, 商品名为 PRIMENE 81R 的胺 (Rohm & Haas 公司制造)。

调节水溶液 < 9 >、有机液体 < 10 > 和气体 < 5 > 各自的流速, 使溶液 < 9 > 中的至少一部分氯化钠转化为碳酸氢钠。此外, 调节水溶液 < 4 > 和 < 9 >、有机液体 < 10 > 和气体 < 5 > 各自的流速, 从而在室 < 1 > 中得到过饱和的碳酸氢钠水溶液, 明确地防止碳酸氢钠沉淀。

因此, 从反应室 < 1 > 中排出的反应混合物 < 12 > 由过饱和的碳酸氢钠水溶液和含有胺盐酸盐的有机相组成。反应混合物 < 12 > 被送到分层室 < 13 >, 在这里, 通过重力或离心, 含有胺类盐酸盐的有机相 < 14 > 和碳酸氢钠的过饱和水溶液被分开。

在设备 < 15 > 中用已知的方法处理有机相 < 14 >, 使胺 < 10 > 再生, 再循环至反应室 < 1 >。

通过泵 < 7 > 将过饱和的碳酸氢钠水溶液送到结晶室 < 2 > 中, 在这里用在前面已参考图 1 叙述的方法对其进行处理。

在图 1 和图 2 中所图示的装置中, 反应室 < 1 > 最好是技术上熟知的堆积型吸收塔 (见 JOHN, H. PERRY: 《化学工程师手册》McGraw-Hill 图书公司 1963 年第 4 版, 18.27 至 18.53 页)。

结晶室 < 2 > 的设计必须要能使用晶体的稳定移动床。为此, 最好使用图 3 所示的结晶设备。此设备与法国专利申请 88.10402

SOLVAY & Cie 公司)所述的设备一致。它包括一个竖直的圆筒形罐< 1 6 >，罐中在轴向安装有一垂直管< 1 7 >。罐< 1 6 >用盖< 1 9 >封住。垂直管< 1 7 >穿过所述盖< 1 9 >，其出口接近罐< 1 6 >的底部。一个水平的圆形多孔隔板< 2 2 >将此罐分为上部环状室< 2 4 >和下部环状室< 2 5 >。上部室< 2 4 >构成结晶室，并含有晶体床< 2 0 >。垂直管< 1 7 >用来将过饱和的碳酸氢钠溶液< 6 >送入室< 2 5 >中；开口在室< 2 4 >上部的管< 2 1 >用来排除结晶母液< 4 >，管< 8 >用来排出晶体。

当图 3 的设备操作时，碳酸氢钠的过饱和水溶液< 6 >在管< 1 7 >中垂直下降，沿径向进入罐< 1 6 >的下室< 2 5 >中，并依次通过隔板< 2 2 >和晶体床< 2 0 >。隔板< 2 2 >的作用是将过饱和溶液< 6 >分布成为垂直的小股液流< 2 3 >，使晶体床< 2 0 >流化。因此，床上的晶体就成层地分布，这取决于它们的粒度。粗颗粒部分逐渐移向床底部，从这里由排出管< 8 >被定期或连续地排出。离开床的去过饱和的溶液由管< 2 1 >排出。

下面的实例用来说明本发明。

这些实例涉及的实验室试验是用这样的装置进行的，它把制造碳酸氢钠过饱和溶液的过饱和室和碳酸氢钠结晶室结合在一起，按晶体移动床原理操作。一个圆筒形的塔中装有许多水平多孔塔板，其间隔是有规则的，用它作为过饱和室。结晶室由一个圆筒形塔组成，在塔底部是一个锥形区用来排出碳酸氢钠晶体。

实例 1

在此实例中，向过饱和室中加入：

- 每千克中含 2 5 0 克碳酸钠和每千克结晶碳酸氢钠中含 1 8 0 毫克钙的碳酸钠水溶液，流速为 1 0 升/小时；
- 由碳酸氢钠结晶母液组成的饱和碳酸氢钠水溶液，流速为 4 5 0 升/小时；
- 含二氧化碳 4 0 % (重量) 的气体，流速为 2 米³ /小时。

从过饱和室的底部排出过饱和碳酸氢钠水溶液并加入到结晶室底部。同时，以约 7 0 克/小时的速度向结晶室加入碳酸氢钠颗粒，这些颗粒将作为晶种为碳酸氢钠的结晶进行接种。

在过饱和室和结晶室，温度都保持在 6 0 °C。

图 4 表示在结晶室底部收集的碳酸氢钠结晶的照片。这些结晶的形状从球形到椭球形不等，没有糙面和尖棱；其平均直径为 9 2 0 微米。

实例 2

在如下条件下重复实例 1 的试验：

——碳酸钠水溶液的组成：

$\text{Na}_2\text{CO}_3 = 2\ 5\ 0\text{ 克/千克溶液}$

$\text{Ca} = 5\ 5\text{ 毫克/千克所生产的碳酸氢钠；}$

——碳酸钠溶液的流速：8 升/小时；

——饱和碳酸氢钠溶液（母液）的流速：4 5 0 升/小时；

——气体流速：2. 6 米³/小时；

——在结晶室中接种：将结晶室底部排出的碳酸氢钠结晶进行研磨，得到平均直径为 5 2 0 微米的碳酸氢钠颗粒；

——操作温度：7 0 °C。

从结晶室底部排出的碳酸氢钠呈规则结晶状，无糙面，无尖棱，形状从球形到椭球形不等，平均直径为 9 0 0 微米。图 5 显示在实验过程中收集的结晶照片。

图 1

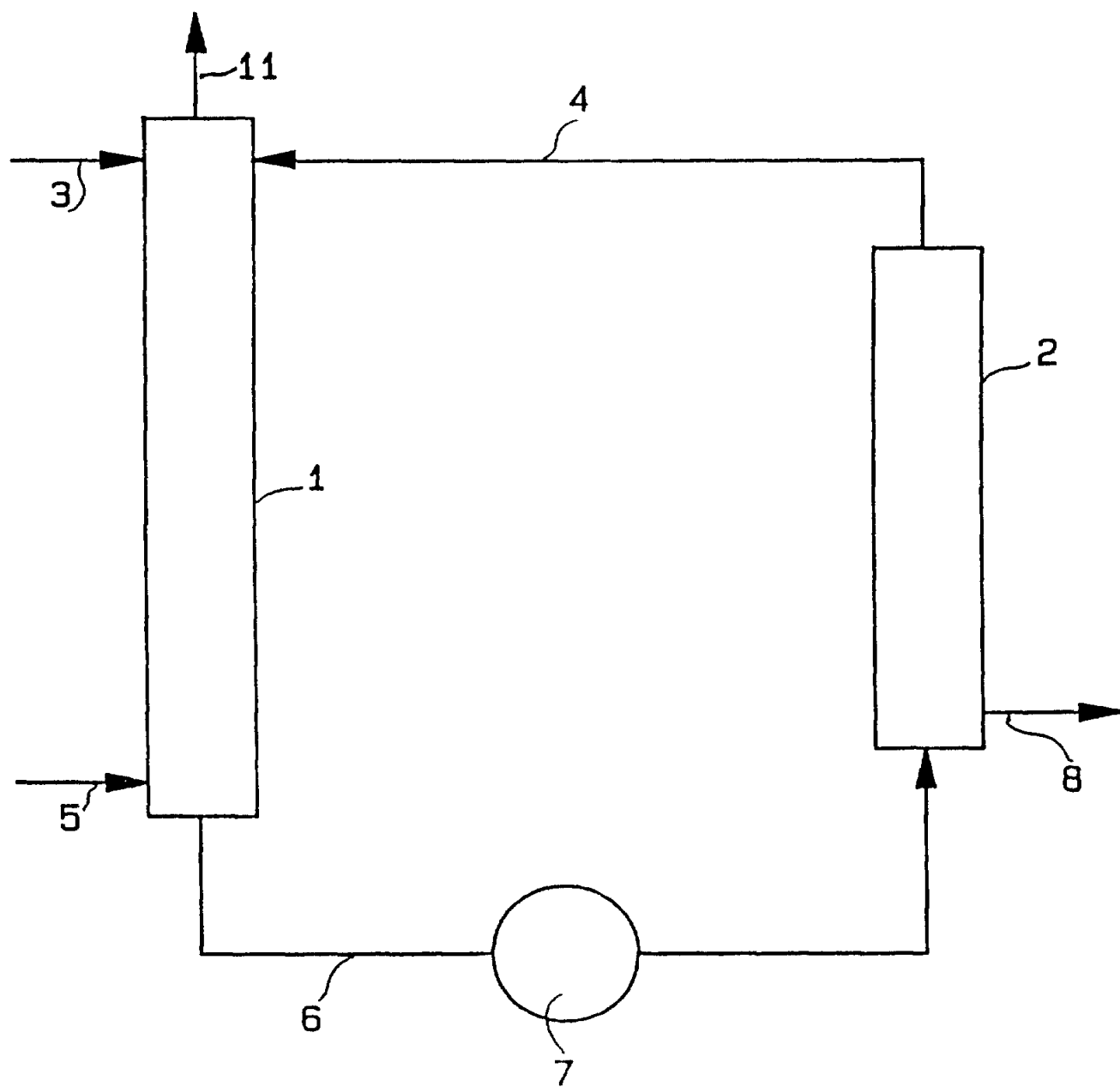


图 2

