

(19) DANMARK



(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT

(11) 163224 B

Patentdirektoratet

TAASTRUP

(21) Patentansøgning nr.: 0919/85

(51) Int.Cl.5

C 01 B 15/12

(22) Indleveringsdag: 28 feb 1985

(41) Alm. tilgængelig: 02 sep 1985

(44) Fremlagt: 10 feb 1992

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 01 mar 1984 FR 8403198

(71) Ansøger: *ATOCHEM; 12-16 Allee des Vosges; 92400 Courbevoie, FR

(72) Opfinder: Jacques *Dugua; FR, Jean-Pierre *Cuer; FR

(74) Fuldmægtig: Hofman-Bang & Boutard A/S

(54) Fremgangsmåde til fremstilling af natriumperborat, monohydrat ud fra natriumperborat, tetrahydrat

(56) Fremdragne publikationer

(57) Sammendrag

919-85

Natriumperborat, monohydrat fremstilles ved dehydratisering af natriumperborat, tetrahydrat ved et absolut tryk på 0,03-0,13 bar, en temperatur i massen på højst 70 °C og uden at nogensohelst gasstrøm får lejlighed til at trænge ind i området.

Det således opnåede produkt har højt indhold af aktivt oxygen, stor opløsningshastighed og lille nedslidningsgrad og egner sig til inkorporering i vaskemidler.

DK 163224 B

Den foreliggende opfindelse angår en fremgangsmåde til fremstilling af natriumperborat, monohydrat ud fra natriumperborat, tetrahydrat.

5 Natriumperborat med bruttoformlen NaBO_7H_8 , som betegnes som natriumperborat, tetrahydrat, anvendes løbende til fremstilling af vaskemidler. Det udviser imidlertid visse karakteristika, såsom f.eks. opløsningshastighed og varmestabilitet, som stadig er utilstrækkelig til at give fuld tilfredsstillelse inden for dette anvendelsesområde.

10 Man foretrækker således mere og mere natriumperborat, såkaldt monohydrat, med bruttoformlen NaBO_4H_2 , som i forhold til natriumperborat, tetrahydrat ikke alene har et indhold af aktiv oxygen, som er ca. 50% større; men som også har en større opløsningshastighed og en højere smelte-
15 tetemperatur.

Derhithil kendte fremgangsmåder til fremstilling af natriumperborat, monohydrat ud fra natriumperborat, tetrahydrat består i fra sidstnævnte at fjerne den ønskede mængde krystalvand ved hjælp af en varm luftstrøm.

20 For at sikre en god fordeling af den varme luft i den masse, som skal dehydratiseres, og for at undgå en overdreven nedbrydning af sidstnævnte, foreslår man i almindelighed at gennemføre dehydratiseringen deraf, idet man holder den i fluidiseret tilstand ved hjælp af den varme
25 luftstrøm.

Dette er f.eks. tilfældet i de fremgangsmåder, som er omtalt i belgisk patentskrift nr. 718 160 og i fransk patentskrift nr. 1 081 421. Den omtalte fordel ved sådanne fremgangsmåder, består i at sikre sig en ensartet temperatur
30 i den masse, som skal dehydratiseres.

Dehydratisering ved hjælp af varm luft af natriumperborat, tetrahydrat fører dog, således som det er indikeret i fransk patentskrift nr. 2 207 859, enten til et perborat monohydrat med utilstrækkelig modstandsdygtighed over for slid eller til et produkt med forbedret modstandsdygtighed over for slid; men som gennem en fremgangsmåde, hvor man arbejder med for høj temperatur til at undgå smeltning af en del af materialet og tilstedeværelsen af "skorper" i de derved fremstillede produkter.

10 Som beskrevet i fransk patentskrift nr. 2 207 859 har man ligeledes til formål at fremstille et produkt med bedre modstandsdygtighed mod slid end de produkter, som man opnår ved de tidligere fremgangsmåder med varm luft, idet man kun må acceptere en overfladesmeltning af perboratkornene. Denne overfladiske smeltning af kornene er gjort mulig ved hjælp af et forhøjet vanddampindhold i den varme luft i kontakt med den masse, som skal dehydratiseres, under en del af eller hele behandlingen. Dette høje relative fugtighedsindhold opnås ved hjælp af tilsætning af mættet vanddamp til luften under indførslen af denne til dehydratiseringsområdet.

I det franske tillægsskrift nr. 2 285 339 til fransk patentskrift nr. 2 207 859 er det specificeret, at man kan sikre sig den nødvendige fugtighed i luften til opnåelse af resultatet der er omtalt i hovedpatentskriftet alene ved hjælp af fordampningen af krystalvandet; men det er så nødvendigt at gennemføre behandlingen til dehydratiseringen i to trin, hvoraf det første trin må være langsomt.

De i ovennævnte patentskrift og tillægsskrift omtalte fremgangsmåder udviser dog følgende tre ulemper: de fremkalder dannelsen af meget fine partikler, som medrives med luftstrømmen og vanddampstrømmen, at medføre for ikke at udsættes for et betydeligt tab af produktet fraseparering af disse fine partikler fra gasstrømmen, hvilke må

foregå på effektiv og derfor kostbar måde, samt at frembyde i det mindste lokalt en vis risiko for fuldstændig smeltning af kornene som en følge af selve det princip, på hvilket disse fremgangsmåder er baseret.

5 De hidtil kendte fremgangsmåder gør det således ikke muligt hverken at opnå en høj produktion eller at gennemføre behandling på homogen måde uden tab ved nedbrydning og
10 ej heller, når dette onde er undgået, at føre til et produkt med tilstrækkelig god modstandsdygtighed mod slid, ligesom man heller ikke, når denne egenskab skulle være forbedret, kan undgå en deraf følgende gnidning og risiko for sammensmeltning af kornene.

Fremgangsmåden ifølge den foreliggende opfindelse gør det muligt at undgå ulemperne knyttet til de hidtil kendte
15 fremgangsmåder.

Man har fundet, at dehydratiseringen af natriumperborat, tetrahydrat er hurtig og fører til et natriumperborat, monohydrat med stor opløsningshastighed og god modstandsdygtighed mod slid, når denne afvanding gennemføres under
20 et reduceret tryk og ved en passende temperatur.

Fremgangsmåden ifølge opfindelsen er ejendommelig derved, at dehydratiseringen af natriumperborat, tetrahydrat til natriumperborat, monohydrat gennemføres ved et absolut tryk, som holdes mellem 0,03 bar og 0,13 bar, samt ved en
25 temperatur i den masse, som skal dehydratiseres, som ikke overstiger 70 °C, samt uden at nogen som helst gasstrøm får lejlighed til at trænge ind i dehydratiseringsområdet.

Dersom man arbejder ved et absolut tryk lavere end 0,03 bar, stiger dehydratiseringshastigheden yderligere; men
30 modstandsdygtigheden over for nedslidning af det således fremstillede produkt bliver utilstrækkelig.

Dersom man arbejder ved et absolut tryk højere end 0,13 bar, bliver dehydratiseringshastigheden hurtigt for lav til, at kornene forbliver beskyttet mod risiko for sammen-
smeltning, og til at man kan opnå en tilstrækkelig høj
5 industriel produktivitet.

Opretholdelsen af den masse, som skal dehydratiseres, ved det lave tryk gennemføres under anvendelse af i sig selv velkendte og konventionelle midler.

De kalorier, som er nødvendige for behandlingen, tilføres
10 med det produkt, som skal dehydratiseres, ved i sig selv kendte midler, såsom f.eks. ved cirkulering af en varmeoverføringsvæske i det niveau, hvor der foreligger systemer til understøtning af den masse, som skal dehydratiseres, og/eller reaktionsbeholderens vægge, ved hjælp af
15 faste eller bevægelige opvarmningselementer, som er placeret i det kammer, som skal dehydratiseres, eller under anvendelse af mikrobølgevirkningen.

Fremgangsmåden ifølge opfindelsen gennemføres kontinuert eller diskontinuert i et hvilken som helst apparatur, som
20 gør det muligt at arbejde under et tryk, som holdes inden for de ifølge opfindelsen definerede grænser, og som er forsynet med et system til fordeling af perboratkornene, således at man sikrer sig en homogen temperatur i den masse, der skal dehydratiseres. Sådanne apparater er
25 f.eks. båndtørreapparater eller pladetørreapparater forsynet med skarpe knive, eller vibrerende tørreapparater eller roterende ovne. Man anvender hyppigst som konstruktionsmateriale for sådanne apparater, der er egnet til anvendelse ifølge opfindelsen, rustfrit stål.

30 Opfindelsen belyses nærmere ved de efterfølgende eksempler.

De værdier, som i disse eksempler er anført under betegnelsen: "nedslidningsgraden", er blevet bestemt på følgende måde: 50 g af perboratet underkastes i 6 minutter indvirkning af 8 kugler af rustfrit stål med diameteren 20 mm, som befinder sig i en horisontal cylinder af rustfrit stål med en indre diameter på 100 mm og en længde på 115 mm, som roterer med en hastighed på 150 omdrejninger/minut. Nedslidningsgraden bestemmes derpå som værende vægtprocentdelen af perboratet med en kornstørrelse mindre end $53\text{ }\mu\text{m}$.

Målinger af den specifikke overflade af det således fremstillede produkt, hvilke målinger gennemføres efter den såkaldte BET-metode, viser, at fremgangsmåden ifølge opfindelsen fører til et natriumperborat, monohydrat, som kan have en specifik overflade mindre end $10\text{ m}^2/\text{g}$, faktisk i almindelighed mellem 4 og $7\text{ m}^2/\text{g}$.

I samtlige efterfølgende eksempler er det vægtmæssige udbytte af det opnåede perborat, monohydrat praktisk talt kvantitativt i forhold til det anvendte perborat, tetrahydrat.

EKSEMPEL 1

Man anbringer 1,6 kg tørt natriumperborat, tetrahydrat, hvis indhold af aktivt oxygen er 10,2 vægt-%, hvis nedslidningsgrad er 4,5%, på en overflade på $0,1\text{ m}^2$ af en bakke udstyret med en roterende skraber med fire vinger inden i et rum, som holdes under et absolut tryk på 0,08 bar ved hjælp af et pumpesystem, og som er forsynet med et opvarmningssystem bestående af cirkulering af en varmeoverføringsvæske i en dobbeltvæg.

Dehydratiseringen af perborat, tetrahydratet gennemføres ved en temperatur mellem $58\text{ }^\circ\text{C}$ og $63\text{ }^\circ\text{C}$.

Behandlingen, under hvilken det dannede vanddamp kondenseres uden for området, standses efter 30 minutters forløb. Det perborat, monohydrat, som opsamles efter at man har ført tilbage til atmosfæretryk og foretaget en hurtig afkøling, indeholder 15 vægt-% aktivt oxygen og udviser en specifik overflade på $4,1 \text{ m}^2/\text{g}$, en opløsningshastighed på 100% på mindre end 1 minut samt en nedslidningsgrad på 7,9%.

EKSEMPEL 2

Idet man går frem analogt med eksempel 1, men dog ved en temperatur af den masse, der skal dehydratiseres, på $55 \text{ }^\circ\text{C}$ til $61 \text{ }^\circ\text{C}$ i løbet af 45 minutter, indeholder det således opnåedes perborat, monohydrat 15,8 vægt-% aktivt oxygen, og det udviser en specifik overflade på $6,3 \text{ m}^2/\text{g}$, en opløsningshastighed på 100% i mindre end 1 minut, samt en nedslidningsgrad på 4,7%.

EKSEMPEL 3

Idet man går frem under de samme betingelser med hensyn til tryk og temperatur som i eksempel 2, men idet man anvender 2,2 kg perborat, tetrahydrat indeholdende 8 vægt-% vand og har en varighed af dehydratiseringsbehandling på 75 minutter, indeholder det således opnåede perborat, monohydrat 15,7 vægt-% aktivt oxygen, og det udviser en specifik overflade på $6,1 \text{ m}^2/\text{g}$, en opløsningshastighed på 100% i mindre end 1 minut, samt en nedslidningsgrad på 4,3%.

EKSEMPEL 4

Idet man dehydratiserer 1,3 kg perborat, tetrahydrat fra eksempel 1 analogt med eksempel 2, men dog under et absolut tryk på 0,09 bar, indeholder det således opnåede per-

borat, monohydrat 15,6 vægt-% aktivt oxygen, det har en opløsningshastighed på 100% i mindre end 1 minut, og det udviser en specifik overflade på $4,8 \text{ m}^2/\text{g}$ samt en nedslidningsgrad på 4,3%.

5 EKSEMPEL 5

Idet man går frem analogt med eksempel 4, men ved et absolut tryk på 0,035 bar og en temperatur af den masse, der skal dehydratiseres, på 50 °C til 58 °C, indeholder det således dannede perborat, monohydrat 15,6 vægt-% aktivt oxygen, det har en opløsningshastighed på 100% i mindre end 1 minut, og det udviser en specifik overflade på $8,2 \text{ m}^2/\text{g}$ samt en nedslidningsgrad på 7,8%.

EKSEMPEL 6

Dehydratisering af 0,8 kg perborat, tetrahydrat fra eksempel 1 ved et absolut tryk på 0,03 bar og ved en temperatur af den masse, der skal dehydratiseres, på 46 °C til 57 °C igennem 50 minutter fører til et perborat, monohydrat, hvis indhold af aktive oxygen er 15,5 vægt-%, hvis opløsningshastighed er fuldstændig på mindre end 1 minut, og hvis specifikke overflade er $9,0 \text{ m}^2/\text{g}$, og nedslidningsgraden er 5%.

EKSEMPEL 7

Dehydratisering af 1,3 kg natriumperborat, tetrahydrat ved et tryk på 0,13 bar igennem 50 minutter gennemføres mellem 62 °C og 67 °C, og den fører til et natriumperborat, monohydrat, som har et indhold af aktivt oxygen på 15,5 vægt-%, en specifik overflade på $3,9 \text{ m}^2/\text{g}$, en opløsningshastighed på 100% på mindre end 1 minut samt en nedslidningsgrad på 4,2%.

P a t e n t k r a v :

- 5 1. Fremgangsmåde til fremstilling af natriumperborat, monohydrat ved dehydratisering af natriumperborat, tetrahydrat, k e n d e t e g n e t ved, at dehydratiseringen gennemføres ved et absolut tryk holdt mellem 0,03 og 0,13 bar og ved en temperatur i den masse, der skal dehydratiseres, som ikke overstiger 70 °C, samt uden at nogensomhelst gasstrøm får lejlighed til at trænge ind i dehydratiseringsområdet.

- 10 2. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at temperaturen af den masse, der skal dehydratiseres, er 45-70 °C.