



# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 88108523.5

[51] Int. Cl.  
C01B 25/45

[43] 公开日 1989年7月5日

[22] 申请日 88.10.21

[30] 优先权

[32] 87.10.21 [33] FR [31] 87/14520

[71] 申请人 罗纳·布朗克化学公司

地址 法国库伯瓦

[72] 发明人 保罗·米歇尔

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利  
代理部  
代理人 吴大建

C01B 25/36 C01B 25/39

说明书页数: 8 附图页数:

[54] 发明名称 制备酸式结晶磷酸铝钠的方法

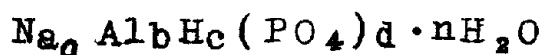
[57] 摘要

本发明涉及制备酸式结晶磷酸铝钠的方法, 它符合下列公式:  $\text{Na}_a\text{Al}_b\text{Hc}(\text{POa}_d)\text{d.rHa}_2\text{O}$ , 因此公式中, a, b, c, d 及 r 的值分别为 0.6 至 3.3, 1.8 至 3.3, 12 至 16, 7 至 9 及 0 至 5, 并有  $a+3b+c=3d$  的关系, 其特征是将上述磷酸的前质溶液喷射到固体微粒搅拌床上, 该方法特别适用于公式为  $\text{NaAla}_3\text{Ha}_{14}[\text{POa}_4]8.4\text{Ha}_2\text{O}$  的结晶化合物的生产。

# 权 利 要 求 书

---

1 结晶酸式磷酸铝钠的制备方法，它符合下列公式：



在此公式中， $a$ ， $b$ ， $c$ ， $d$ 及 $n$ 都是分别为0.6至3.3，1.8至3.3，12至16，7至9和0至5的值，并遵循 $a + 3b + c = 3d$ 的关系。其特征在于把上述磷酸的前质溶液喷射在固体微粒搅拌床上的。

2 根据权利要求1所述的方法，其特征是上述搅拌床的温度在50℃至150℃之间。

3 根据权利要求2所述的方法，其特征是上述温度在60℃至100℃之间。

4 根据上述任一权利要求所述的方法，其特征是上述搅拌床是通过的气体流动来流化固体微粒而获得。

5 根据权利要求4所述的方法，其特征是上述气体的流动是热空气的流动。

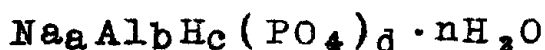
6 根据权利要求5所述的方法，其特征是上述热空气入口温度在100℃至180℃之间，而60℃至150℃更好。

7 根据上述任一权利要求所述的方法，其特征是上述固体微粒的组分与所要制备的酸或磷酸盐的组分是相同的。

8 根据上述任一权利要求所述的方法，其特征是前质溶液的化学计算与 $\text{NaAl}_3\text{H}_{14}(\text{PO}_4)_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 公式所获的酸式磷酸铝钠是相等的。

## 制备酸式结晶磷酸铝钠的方法

本发明涉及制备公式为



的酸式结晶磷酸铝钠的方法，在该公式中， $a$ 、 $b$ 、 $c$ 、 $d$ 和 $n$ 分别为0.6至3.3、1.8至3.3、12至16、7至9及0至5的值，并有 $a + 3b + c = 3d$ 的关系。

酸式磷酸铝钠(SAP)是近几年在食品工业中有广泛应用的众所周知的化合物。

它们尤其用作为某些面包和/或糕点产品的长效酵母、调节干酪溶解的添加剂及固定食品中脂肪的添加剂。

$\text{NaAl}_3\text{H}_{14}(\text{PO}_4)_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 这一公式的化合物是目前工业上最重要的化合物，因为它作为烘干发酵面团的常用酸酵母多年来已得到公认和证实。

目前，人们已知制备结晶磷酸铝钠的二种主要方法。

在美国专利US—A—2550490中叙述过的第一种方法是一种众所周知的名为“甲醇法”的不连贯性的方法，该方法在于浓缩以后把所希望的SAP前质溶液进行结晶，直至获得含有SAP晶体的高粘度的浆液，而后再通过过滤把上述结晶中的晶体分开，这是由于通过添加甲醇而使原先的悬浮态得到恢复。

但是，该方法有两个较大的缺点，首先，它要借助于极易燃烧的有毒甲醇，这势必需要有以后的净化阶段；另外，它必须要有昂贵的大功率的搅拌装置，这是因为在操作过程中粘性的差异很大。

在美国专利US—A—3311448中叙述的、其名为“人

工提制法”(Procédé Kneadermaster)的第二种方法取决于使用前质溶液先反应后结晶的分离带的连续结晶方法。

事实上,这两个步骤是在高温下,当先质溶液从输送搅拌机的一端进入、而结晶SAP从另一端出来的情况下连续完成的。

遗憾的是,在工业上该方法的实施必然需要巨额投资装备庞大、昂贵、大能耗的装置,这显然对这一技术的应用会有严重的经济负担。

此外,上述二种方法均有难以控制的缺点,因而也就很难最终制出稳定的产品。

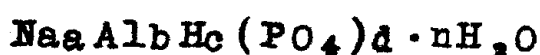
从质量上看,这里主要是指化学计算(特别是结晶水的克分子数目)和所获产品的结晶率。

其中后一参数对SAP的应用特性具有重要意义。因此,总的来说,一方面可以观察到结晶SAP在它作为酵母使用时与二碳酸盐一起具有较佳的长效反应特性。另一方面也可观察到其吸湿是很少的。这就可避免在产品的囤集和/或操作时所出现的大量有碍于工业方面的重复性问题。

此外,这也是为了杜绝上述传统方法所获产品的低劣吸湿性(即低劣的结晶性)、在以前的工艺中通常把诸如钾这样的稳定剂元素注入到产品中,这显然提高生产成本。

本发明的目的是解决上述所有问题,并提出简便、经济及实用的方法,以便安全、可靠、更多地获得完全结晶的磷酸铝钠和恒定的化学计算。

为此,本发明提出新的制备公式为



的酸式结晶磷酸铝钠的方法，在此公式中， $a$ 、 $b$ 、 $c$ 、 $d$ 和 $n$ 的值分别为0.6至3.3，1.8至3.3，12至16，7至9及0至5，同时遵循 $a + 3b + c = 3d$ 的关系，其特征是将上述磷酸的前质溶液喷射在固体微粒搅拌床上。

原则上，本发明在于连续用喷射形成的细滴对不断搅拌的支撑物（即微粒）进行涂层，所述支撑物的功能是确保使其表面上的小水滴进行干燥和结晶。这样，溶剂就蒸发，而干的提取物在支撑物的表面上一层接一层地重迭在一起。如此就得到了所希望的产品。

为了使人们更好地了解本发明，特列举几个具体的而又不受限制的实施例加以说明。

配制最初的前质溶液并不是一件复杂的事，而是可通过本领域普通技术人员熟知的方法获得。

从根本上说，大多数已知的对目前情况又完全适用的方法是使钠（碱、碳酸盐、氢化碳酸盐……）的化合物起反应，使三价铝（氧化铝、氢氧化物……）和敏感地维持在环境温度和沸点之间的水性磷酸的化合物起反应。最初溶液内的各种反应剂之间的比例根据最后产品中所希望的化学计算进行调节。

同时，也可以制备这样的最初溶液，即使酸质磷酸铝水溶液与在此只作参考的US—A—3 501 314号专利中指出的钠的化合物起反应。

将由此制备的这种溶液进行雾化，也就是说使其变成许多细滴，这一喷雾可通过所有已知的方法，特别通过象喷壶莲蓬头或其他的喷管来实现。从极易实施本方法的各种喷雾技术看，特别请参阅名为《喷雾—干燥》（伦敦乔治·戈尔德温出版社，1976年第二

版)这本著名的参考书。

按本发明,喷雾是在固体微粒搅拌床上进行的。

可通过搅拌床发现所有微粒都在作相互运动,而这是通过适当的机械或其他方法进行的。

当然,床上的温度应足以保证使喷雾的细滴获得干燥和结晶。实际上,这一温度一般在 $50^{\circ}\text{C}$ 至 $150^{\circ}\text{C}$ 之间,最理想是 $60^{\circ}\text{C}$ 至 $100^{\circ}\text{C}$ 之间。

按本发明方法实施的较实用的方式是利用所说气流流化床的技术。

根据这一技术,就能把膨胀了的、维持在这一状态下的固体微粒,通过一般能到达反应器底部的气流引入到反应器中。

在本发明中,最好用热气流使搅拌床同时用相同的介质进行膨胀和加热。

进入的气流温度一般是 $100^{\circ}\text{C}$ 至 $180^{\circ}\text{C}$ ,而出来的气流温度在 $60^{\circ}\text{C}$ 至 $150^{\circ}\text{C}$ 之间。这些温度显然可以根据气体流量、悬浮状态的质量及要达到的床温进行调节。

连续将上述前质溶液喷射到微粒搅拌床上,而所述微粒又用结晶的或正在结晶的酸式磷酸铝钠一层一层地逐渐涂上。

按本发明方法的这一重要特征,问题就能迎刃而解。在涂上微粒的反应器里,平均停留时间是一至几个小时,其目的是为了获得理想完美的磷酸盐结晶。

构成搅拌床微粒的性质并非关键所在。不过,这些微粒对于所需的磷酸在化学上应该是惰性的。因此,它可以涉及到玻璃、金属、或陶瓷微粒,还可以是由所希望的磷酸结晶构成的微粒。

按本发明实施的方法的一个特殊方式是：例如将玻璃细小微粒送入反应器里，然后按前面所说的技术使其流化，再把所希望的磷酸的前质溶液喷射在这些微粒上，然后连续从流化床排出被涂的产品。构成产品的涂层用已知的所有方法、例如磨碎的方法从玻璃微粒的表面除掉。而排除掉的玻璃微粒又再重新进入到搅拌床里以保护涂层。

这种方法就这样连续不断地进行下去。

在用所希望的酸式磷酸晶体构成的微粒的较佳情况下，把从搅拌床中排出的被涂的微粒磨碎，所获得的一部分粉剂因此又重新被送到搅拌床中以保护涂层，而另一部分则变成产品。就这样，这种方法又连续不断地进行下去。

构成产品的酸式磷酸铝钠的粉剂可能会有一个补充的磨碎阶段，它用来对这些粉剂进行精确的粒度测定。

分析表明，在所有情况下，按本发明的方法获得的粉剂完全被结晶，其组份非常均匀，与前质溶液的化学计算毫无差别。

按本发明的方法尤其适合于制备公式为



最后要指出的是，如果有必要的话，可以把一些用来极易减少吸湿性的试剂放到按本发明制备的磷酸中。

这些试剂，本领域的普通技术人员是已知的，特别象钾、钙和硅石。

钾和钙能够或者在制备最初前质溶液时（以氢氧化物，碳酸盐、氢化碳酸盐、磷酸盐等的形式）放入，或者通过与方法结束时所获的磷酸混合后放入。

至于添加硅石，将在方法结束时以粉剂的混合物进行添加。

可以放入的添加剂钾和钙的数量应该使最终产品符合下列完整的公式：



在此公式中，下标  $a$ 、 $b$ 、 $c$ 、 $d$  及  $n$  的意义前面已述，下标  $x$ 、 $y$  和  $z$  的值分别为 0 至 0.2，0 至 0.2 及 0 至 0.1，如前的下标证实总电荷呈中性关系。

现给出说明本发明的实施例。

#### 实施例 1

将 235 克 66.5%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的氢氧化铝加入到 1045.5 克 75% 的磷酸里，在搅拌下用回流加热悬浮物直至全部溶解，此时将所得的溶液冷却到 50℃，再把 84 克碳酸氢钠溶液一边搅拌一边慢慢加入到 934 克水中，这样就能获得 120℃ 的 39.7% 的干提取物的溶液。该溶液在环境温度下几个月内均非常清晰、稳定。

把这种预热到 50℃ 的溶液以 6 Kg/h 的速率喷射到相同组份微粒的流化床上，该流化床由 140℃ 的热气流使其保持膨胀。平均在反应器中停留 2 小时后，以 40 Kg/h·m<sup>2</sup> 速率获得的非粉末而是微粒的产品在磨碎以后具有完全结晶的、极少量吸湿的、无粘性的显著特征。

物理化学分析符合

$\text{NaAl}_3\text{H}_{14}(\text{PO}_4)_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  这一公式的晶体结构。

#### 实施例 2

在 523.7 克 75% 的磷酸里，按下列顺序添加：

—117.6克氢氧化铝  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ，搅动并加热到  $108^\circ\text{C}$  使其完全溶解。

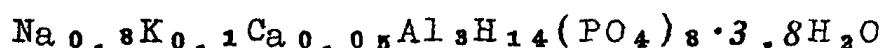
—2.55克碳酸钙  $\text{CaCO}_3$ 。

—溶在93克水里的5.06克碳酸氢钾。

—溶在273克水里的33.6克氢化碳酸氢钠  $\text{NaHCO}_3$ 。

搅动一小时后，就可得到清晰稳定的  $120^\circ\text{C}$  39.1%的干提取物的溶液。

将这一溶液在与例1完全相同的条件下进行干燥。磨碎后，所获的粉剂对环境空气湿度的适应力很强。通过X衍射分析证明，这种粉剂是均质、完全结晶的。此外，它也符合下列公式：



### 实施例3

在此例中，配制与例1相同的产品。在1045.5克75%的磷酸中，按下列顺序添加：

—235克氢氧化铝  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ，摇动并且回流加热一直到全部溶解。

—溶在133克水里的26.6克碳酸钠  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 。

—溶在467克水里的42克氢化碳酸氢钠  $\text{NaHCO}_3$ 。

反应后，溶液是清晰、稳定的，其  $120^\circ\text{C}$  干提取物的重量提高到48.1%。

这种在环境温度下很粘的溶液 ( $d = 1.44$ ) 在与上面例子完全相同的条件下，用改进了的生产能力使其干燥。

对磨碎后所获粉剂的物理化学分析表明其公式是

$\text{NaAl}_3\text{H}_{14}(\text{PO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  其形式是完全结晶的和无粘性的。

#### 实施例 4

此例的目的是指出另一可以制备最初前质溶液方法。

把 0 . 3 9 8 Kg  $Al_2O_3$  添加到 2 0 Kg 具有 5 0 % 提取物的一铝磷酸溶液中，而该溶液由回流进行加热。

溶解后将其冷却到 5 0 °C，然后添加 0 . 6 2 5 公斤碳酸钠  $Na_2CO_3$ 。反应后，所获得的溶液是清晰、很粘的。

如实施例一样把这种预热到 6 0 °C 的溶液在相同组件微粒的流化床上进行干燥。

这样就获得完全结晶的均质产品，其公式为：

