

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2020 年 2 月 13 日 (13.02.2020)



(10) 国际公布号
WO 2020/029488 A1

(51) 国际专利分类号:
B03D 1/002 (2006.01) **B03D 101/02** (2006.01)
C07C 329/14 (2006.01) **B03D 103/02** (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2018/119611

(22) 国际申请日: 2018 年 12 月 6 日 (06.12.2018)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201810890358.4 2018 年 8 月 7 日 (07.08.2018) CN

(71) 申请人: 中南大学 (CENTRAL SOUTH UNIVERSITY) [CN/CN]; 中国湖南省长沙市岳麓区麓山南路 932 号, Hunan 410000 (CN)。

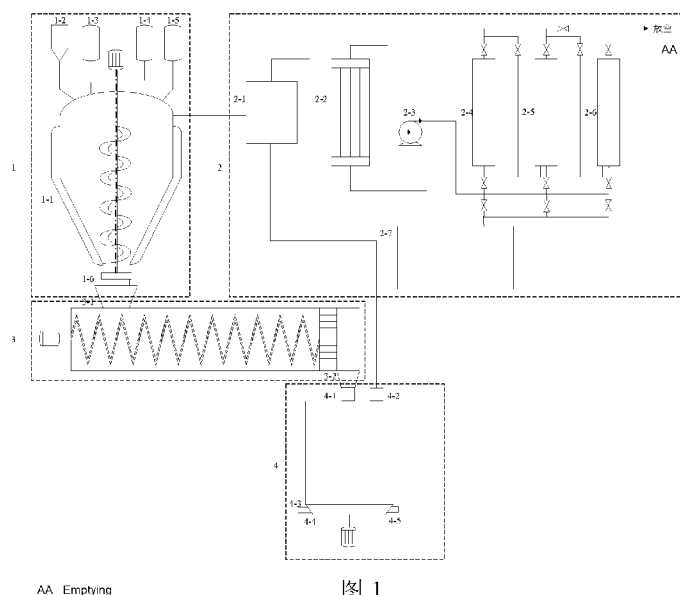
(72) 发明人: 钟宏 (ZHONG, Hong); 中国湖南省长沙市岳麓区麓山南路 932 号, Hunan 410000 (CN)。
马鑫 (MA, Xin); 中国湖南省长沙市岳麓区麓山南路 932 号, Hunan 410000 (CN)。 王帅 (WANG, Shuai); 中国湖南省长沙市岳麓区麓山南路 932 号, Hunan 410000 (CN)。

(74) 代理人: 长沙轩荣专利代理有限公司 (CHANGSHA XUAN RONG PATENT AGENCY CO., LTD.); 中国湖南省长沙市天心区芙蓉中路三段 380 号汇金苑 9 栋 537 房, Hunan 410000 (CN)。

(81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK,

(54) Title: METHOD AND SYSTEM FOR PREPARING XANTHOGENATE THROUGH SLURRY PROCESS

(54) 发明名称: 淤浆法制备黄原酸盐的方法及系统



(57) Abstract: Disclosed are a method and system for preparing a xanthogenate through a slurry process. The method comprises: adding a mixture of dichloromethane and carbon disulfide into a slurry reactor as a reaction solvent, then adding alcohol and caustic alkali to react with carbon disulfide, the reaction proceeds at a pressure lower than one atmospheric pressure, and heat released during the reaction is removed when the solvent is evaporated; further carrying out reduced-pressure distillation after the reaction to remove the solvent and water, thus obtaining xanthogenate; and transferring the xanthogenate to granulation equipment for granulation, and then drying in a dryer to obtain a product. The method is carried out in a set of system composed of reaction equipment, solvent recovery equipment, granulation equipment and drying equipment, and the main equipment of the reaction system is a slurry reactor. The method

LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX,
MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL,
PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区
保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ,
NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM,
AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG,
CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU,
IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT,
RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

根据细则4.17的声明:

- 关于发明人身份(细则4.17(i))
- 关于申请人有权申请并被授予专利(细则
4.17(ii))

本国际公布:

- 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

has the advantages of high efficiency, low energy consumption, good safety, environmental friendliness, convenient operation and the like, is capable of reducing the use of cooling water in the reaction process, and can be put into industrial application.

(57) 摘要: 公开了一种淤浆法制备黄原酸盐的方法及系统, 所述方法通过在淤浆反应器中加入二氯甲烷和二硫化碳混合物作反应溶剂, 然后加入醇和苛性碱与二硫化碳反应, 反应在低于1个大气压的条件下进行, 溶剂蒸发移走反应放出的热量; 反应完毕后继续减压蒸馏, 脱除溶剂和水, 得到黄原酸盐; 将黄原酸盐转入造粒设备中造粒, 然后进入干燥设备中干燥, 得到产品。所述方法在一套由反应设备、溶剂回收设备、造粒设备和干燥设备组成的系统中进行, 其中反应系统的主体设备是淤浆反应器。该方法具有效率高、能耗低、安全性好、环境友好、操作方便等优点, 减少了反应过程所需的冷却水, 易于实现工业化。

淤浆法制备黄原酸盐的方法及系统

技术领域

本发明涉及化工选矿药剂制备方法技术领域，具体来说，涉及一种淤浆法制备黄原酸盐的方法及系统。

背景技术

黄原酸盐，也称黄药或二硫代碳酸盐，其结构式为：
$$\text{R}-\text{O}-\overset{\text{S}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}-\text{S}-\text{M}$$
；式中，R 为不同碳链的烃基等，M 通常为 Na 或 K。黄原酸盐于 1815 年由 Zeise 首次合成，直到 1925 年 Keller 发现黄原酸盐可以用作有色金属硫化矿浮选捕收剂，黄原酸盐才被广泛地应用于金属硫化矿山以及回收金属硫化矿物，极大地推动了矿物浮选工业的发展。时至今日，黄原酸盐仍是最通用、最重要的硫化矿捕收剂。

目前工业生产黄原酸盐主要采用混捏机法，该方法是将醇和二硫化碳加入混捏机中，然后分批加入粉状苛性碱混捏合成黄原酸盐。混捏机法生产黄原酸盐存在以下问题：对碱的粒度要求较细，粉碱作业能耗高；而且合成黄原酸盐反应放热剧烈，需采用大功率冷冻机来严格控制反应温度，否则不仅会严重影响产品质量，还可能导致危险；混捏机法难以做到封闭生产，生产过程存在少量二硫化碳等挥发损失，而且生产过程中温度的不易控制致使反应不完全，副反应较多，产品纯度低。混捏机法生产的黄原酸盐产品中含水，杂质含量较高，尤其是未反应的苛性碱，导致产品保质期较短（田喜双，王永信. 黄药生产方

法探讨. 有色金属(选矿部分)1991(03): 30~31; 熊薪. 黄原酸盐合成工艺的生产实践. 铜业工程, 2003(2): 29~31)。也有文献报道采用湿碱法制备黄原酸盐, 该法是在制醇钠时, 加入少量水润湿烧碱, 避免烧碱结块, 使反应完全, 制得的醇钠再与二硫化碳作用生成液体黄原酸盐(即黄原酸盐水溶液)。液体黄原酸盐产品具有生产成本低、使用时不需要溶解、操作容易、产品中游离碱量可控等优点, 该工艺主要适用于小型土法生产。但由于液体黄原酸盐不稳定, 不易储存, 极大地限制了对它的应用(杨晓玲, 张红亮. 液体异丙基黄原酸钠的合成. 应用化工, 2010, 39(6): 895-897)。

有文献报道采用溶剂法合成黄原酸盐, 溶剂法合成的黄原酸盐产品具有纯度和收率高的优点, 但通常所需要的溶剂量大、操作工艺复杂、能耗高、生产成本较高(施先义, 覃雪媚, 邓钟燕. 丁基钠黄药合成工艺的改进[J]. 化工技术与开发, 2006, 35(4): 47-48; 胡正吉, 汪世跃, 王庆久, 曲志强. 溶剂法生产异丁基钾黄药[J]. 有色矿冶, 1999(4): 16-18; Konrad Baessler, Georg Polz. Process for the manufacture of alkali xanthates[P]. AU1713170A, 1970-7-3; 田喜双, 王永信. 黄药生产方法探讨[J]. 有色金属(选矿部分) 1991(03): 30-31; A. M. Ahmed, K. Ibrahim, O. R. Anna, P.F. Jr John. Synthesis, characterization and luminescent properties of dinuclear Gold(I) xanthate complexes: X-ray structure of $[\text{Au}_2(\text{n-Buxanthate})_2]$ [J]. Inorg Chem 2004, 43:3833-3839; 黄军. 一种丁基黄原酸钠的合成工艺[P]. CN102050769A, 2011-05-11; 马鑫, 钟宏, 王帅, 胡元, 肖静晶. 溶剂法合成异丁基黄原酸钠[J]. 江西理工大学学报, 2012, 3(5): 1~5; 钟宏, 刘广义, 马鑫, 王帅, 曹占芳. 一种黄原酸盐的合成方法[P]. CN102690218A, 2012-09-26; 刘广义, 黄耀国. 黄原酸盐的制备方法[P]. CN 105384669 A. 2016-03-09)。

现有的溶剂法制备黄原酸盐工艺，是将苛性碱、二硫化碳和醇在有机溶剂介质中反应生成黄原酸盐，反应完成后，将反应得到的浆料转入干燥装置（如耙式干燥机等）脱除溶剂得到黄原酸盐产品。用醇、二硫化碳和苛性碱反应合成黄原酸盐时，反应本身是放热过程，反应速率较快，反应放热量大，尽管有机溶剂的存在减缓了反应的剧烈程度，避免了局部温度过高而加剧副反应，但反应过程仍需大量的冷却水来移走反应放出的热量，控制反应温度。反应完成后，又需加热至一定温度，蒸馏脱除溶剂，整个工艺过程复杂，能源利用率低，能耗高。

发明内容

针对相关技术中的上述技术问题，本发明提供了一种淤浆法制备黄原酸盐的方法及系统，所述方法不仅能够减少二硫化碳的挥发损失，且制备过程温度可控，所得产物的纯度高；制备的黄原酸盐稳定、易储存；生产过程所需溶剂量少，操作简单；反应过程减少冷却水的使用，能耗低。

为实现上述技术目的，本发明的技术方案是这样实现的：

一方面，本发明提供一种淤浆法制备黄原酸盐的方法，包括如下步骤：

- 1) 将二氯甲烷和二硫化碳加入淤浆反应器内搅拌混合，再加入醇和碱，搅拌反应；
- 2) 待反应体系温度开始上升时，开启真空泵并调节体系压力以控制反应体系的温度，回收溶剂；
- 3) 待溶剂基本回收完成后，向淤浆反应器的加热夹套中通入热水或蒸汽加热促进溶剂脱除，制得粉末状黄原酸盐。

进一步地，所述粉末状黄原酸盐转入造粒设备进行造粒；造粒后所得颗粒

进行干燥脱水，即得颗粒状黄原酸盐。

进一步地，所述步骤 1) 中还需加入 2-叔丁氧基乙醇。

进一步地，所述 2-叔丁氧基乙醇的添加量为醇重量的 5%~10%。所述 2-叔丁氧基乙醇的加入使得粉末产品具有一定的黏性，利于后续造粒。

进一步地，所述醇、苛性碱、二硫化碳的摩尔比为 1:1~1.05:1~3，所述二氯甲烷的体积为醇体积的 0.5~5 倍。

进一步地，所述步骤 2) 中体系压力控制在 -0.01~-0.08MPa；所述体系内的温度维持在 10~80℃。

进一步地，所述醇包括 C₂~C₁₂ 脂肪醇、杂醇油、C₂~C₁₀ 烃氧基醚醇或其组合。

进一步地，所述 C₂~C₁₂ 脂肪醇选自乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇、戊醇、异戊醇、新戊醇、正己醇、异己醇、甲基异丁基甲醇、正辛醇、异辛醇、十二醇中的一种或几种。

进一步地，所述 C₂~C₁₀ 烃氧基醚醇选自 2-甲氧基乙醇、2-丙氧基乙醇、2-丁氧基乙醇、2-叔丁氧基乙醇、2-己氧基乙醇、2-甲氧基丙醇、2-乙氧基丙醇、2-丁氧基丙醇中的一种或几种。

进一步地，所述反应持续 0.5~6 小时。

进一步地，所述碱为苛性碱。所述苛性碱为氢氧化钠或氢氧化钾，包括粉末状或颗粒状或片状。

本发明黄原酸盐合成的反应温度为 0~70℃，反应时间为 0.5~6 小时，可通过调节溶剂蒸馏的压强，控制溶剂蒸发速率，从而调节反应器内的温度。

另一方面，本发明提供一种实现上述淤浆法制备黄原酸盐方法的系统，包括相互连通的反应装置、溶剂回收装置、造粒设备和干燥设备；

所述反应装置包括淤浆反应器、原料进料口、粉末出料口、出气口和搅拌器；所述原料进料口、粉末出料口和出气口设置在所述淤浆反应器上；所述搅拌器安装在淤浆反应器内；

所述溶剂回收装置包括依次连通的除尘器、冷凝器、真空泵和若干活性炭吸附柱；

所述除尘器与出气口连接；

所述冷凝器和若干活性炭吸附柱均与溶剂储罐连接；

若干所述活性炭吸附柱通过管道相互连接；

所述造粒设备包括造粒设备本体、粉末进料口和颗粒出料口；

所述粉末进料口和颗粒出料口分设在造粒设备本体两端；

所述粉末进料口与粉末出料口相接；

所述干燥设备包括干燥设备本体、干燥夹套、颗粒进料口、排气口和产物出料口；

所述排气口与除尘器连接。

优选地，所述搅拌器包括螺带搅拌器或螺旋搅拌器。

进一步地，所述原料进料口包括碱进料口、醇进料口、二氯甲烷进料口和二硫化碳进料口；所述碱进料口与碱储罐连接；所述醇进料口与醇计量罐连接；所述二氯甲烷进料口与二氯甲烷计量罐连接；所述二硫化碳进料口与二硫化碳计量罐连接。

进一步地，所述淤浆反应器外套设有加热夹套；所述加热夹套与加热设备连接。

进一步地，若干所述活性炭吸附柱均可直接与连通大气的放气阀连通，也可通过进气阀与真空泵直接连通。若干所述活性炭吸附柱通过管道使头部、尾

部分别相连，通过阀门切换，使之并联或串联；优选地，所述活性炭吸附柱为三个，两个活性炭吸附柱通过调节阀门实现串联用于吸附，另一吸附柱与之前两个活性炭吸附柱并联用于脱附或备用。优选地，所述活性炭吸附柱包括活性炭吸附柱 I、活性炭吸附柱 II、活性炭吸附柱 III，通过两个活性炭吸附柱串联配合使用吸附溶剂后排入大气，另一个活性炭吸附柱与它们并联做后续备用或脱附。

进一步地，所述造粒设备为螺旋挤压机或对辊压团机。进一步优选地，螺杆挤压机为单螺杆挤压机或双螺杆挤压机。进一步优选地，所述造粒装置为双螺杆挤压机。

进一步地，所述干燥夹套包括干燥夹套本体、进汽管和冷凝水排出口；所述进汽管和冷凝水排出口分设在干燥夹套本体两侧。

进一步地，所述的干燥设备为多层圆盘干燥器、回转圆筒干燥器或带式干燥机。进一步优选地，所述干燥设备为多层圆盘干燥器。

进一步地，所述溶剂储罐包括放水阀和溶剂阀。

本发明的方法在所述系统的主体反应装置——淤浆反应器内完成反应、溶剂脱除和干燥脱水的过程，操作简单，具有混合速度快、效率高、出料快的特点，能够满足真空上料、无粉尘的需求。

本发明的方法在反应过程中通过真空泵将淤浆反应器内的溶剂蒸发，进而带走黄原酸盐制备放出的大部分热量，可减少反应过程中所需的冷却水，也降低了反应温度，加快了投料速度，缩短生产周期；通过真空泵可维持反应在低于 1 个大气压的情况下进行，回收溶剂同时降低反应热量；通过调节真空泵的压力实现调节溶剂蒸发速度，进而控制反应体系的温度；

本发明的方法中脱除的所有的溶剂进入溶剂回收系统后，经过除尘、冷凝

后直接回收，气体经过吸附后无污染排放；回收的溶剂进入溶剂储罐后，液体水与溶剂分层且浮于溶剂上层，可起到水封作用，当水的量累积至一定量后可通过放水阀排出。

本发明制备的黄原酸盐产品纯度和收率高，杂质少，而且制备过程操作简便，成本低，环境友好，易于实现工业化生产。

本发明的有益效果：

本发明提供一种淤浆法制备黄原酸盐的方法及系统，具体优势如下：

(1) 本发明的方法制备黄原酸盐时，反应体系呈淤浆状，体系均一，反应体系的传质、传热相对均匀，反应物接触充分，利于反应进行。

(2) 本发明以二氯甲烷和二硫化碳混合物为反应溶剂，反应在低于 1 个大气压的条件下进行，利用溶剂的汽化移走反应热，控制反应温度。由于溶剂汽化可以更加高效地带走反应热，可明显减少溶剂的用量，溶剂的最小用量仅为原料醇体积的 1.0 倍，降低溶剂蒸发所需能耗，克服了溶剂法需要大量溶剂的缺点。

(3) 二氯甲烷沸点为 39.8℃，二硫化碳沸点为 46.5℃，沸点较低，且二氯甲烷沸点低于二硫化碳沸点，更易于挥发，移走热量，易于实现溶剂的循环利用。且二氯甲烷具有阻燃的功效，反应物二硫化碳的闭口闪点为-30℃，当添加二氯甲烷后，闭口闪点明显提高（如图 2 所示），例如二氯甲烷体积分数为 50%时，闭口闪点提高为 31.2±1℃，这说明采用二氯甲烷作为反应溶剂，可有效提高工艺的安全性。

(4) 本发明制备过程中，采用的淤浆反应器，集反应、溶剂脱除及干燥脱水功能于一体，操作简单，而且淤浆反应器具有混合速度快、效率高、出料快，能满足真空上料、无粉尘的优点。

(5) 本发明的系统集成反应设备、溶剂回收设备、造粒设备干燥设备、物料干燥设备，各组件连接简单有效，易于实现生产线的自动化控制，能源利用效率高，能耗低。

(6) 本发明的原料转化率、产品的收率和纯度高，能耗低、整个生产过程均在密闭体系中操作，无废气排放，环境友好，易于实现工业化。

附图说明

为了更清楚地说明本发明实施例或现有技术中的技术方案，下面将对实施例中所需要使用的附图作简单地介绍，显而易见地，下面描述中的附图仅仅是本发明的一些实施例，对于本领域普通技术人员来讲，在不付出创造性劳动的前提下，还可以根据这些附图获得其他的附图。

图 1 是本发明优选实施例的系统结构示意图；

标记说明：

1—反应装置：1-1—淤浆反应器；1-2—碱储罐；1-3—醇计量罐；1-4—二氯甲烷计量罐；1-5—二硫化碳计量罐；1-6—粉末出料口

2—溶剂回收装置：2-1—除尘器；2-2—冷凝器；2-3—真空泵；2-4—活性炭吸附柱 I；2-5—活性炭吸附柱 II；2-6—活性炭吸附柱 III；2-7—溶剂储罐；

3—造粒设备：3-1—粉末进料口；3-2—颗粒出料口；

4—干燥设备：4-1—颗粒进料口；4-2—排气口；4-3—进汽管；4-4—产品出料口；4-5—冷凝水排出口；

图 2 是二氯甲烷与二硫化碳混合液的闭口闪点测试结果。

具体实施方式

下面将结合本发明实施例中的附图，对本发明实施例中的技术方案进行清

楚、完整地描述，显然，所描述的实施例仅仅是本发明一部分实施例，而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例，本领域普通技术人员所获得的所有其他实施例，都属于本发明保护的范围。

除非另有定义，下文中所使用的所有专业术语与本领域技术人员通常理解的含义相同。本文中所使用的专业术语只是为了描述具体实施例的目的，并不是旨在限制本发明的保护范围。

除有特别说明，本发明中用到的各种试剂、原料均为可以从市场上购买的商品或者可以通过公知的方法制得的产品。

实施例 1

如图 1 所示，本发明提供一种实现淤浆法制备黄原酸盐方法的系统，包括相互连通的反应装置 1、溶剂回收装置 2、造粒设备 3 和干燥设备 4；

所述反应装置 1 包括淤浆反应器 1-1、原料进料口、粉末出料口 1-6、出气口和搅拌器；所述原料进料口、粉末出料口 1-6 和出气口设置在所述淤浆反应器 1-1 上；所述搅拌器安装在淤浆反应器 1-1 内；优选地，所述搅拌器包括螺带搅拌器或螺旋搅拌器；所述螺带搅拌器为单螺带搅拌器或双螺带搅拌器；更进一步优选为双螺带搅拌器，利于淤浆法制备的泥团状产品的搅拌和后续溶剂的脱除；优选地，所述原料进料口包括碱进料口、醇进料口、二氯甲烷进料口和二硫化碳进料口；所述碱进料口与碱储罐 1-2 连接；所述醇进料口与醇计量罐 1-3 连接；所述二氯甲烷进料口与二氯甲烷计量罐 1-4 连接；所述二硫化碳进料口与二硫化碳计量罐 1-5 连接；优选地，所述淤浆反应器 1-1 外套设有加热夹套；所述加热夹套与加热设备连接；通过加热夹套的作用，利于后续对淤浆反应器 1-1 内残余的水或溶剂进行脱除；优选地，所述淤浆反应器 1-1 内还设置有温度检测装置和压力检测装置；所述温度检测装置和压力检测装置均

与控制器连接；所述控制器与真空泵 2-3 连接；通过温度检测装置和压力检测装置检测淤浆反应器 1-1 内的实施温度和压力，进而控制真空泵 2-3 的工作参数；

所述溶剂回收装置 2 包括依次连通的除尘器 2-1、冷凝器 2-2、真空泵 2-3 和若干活性炭吸附柱；

所述除尘器 2-1 与出气口连接；将淤浆反应器 1-1 内的溶剂以气体的形式裹带粉尘进入除尘器 2-1，通过在除尘器 2-1 内去除粉尘后进入后续的装置；

所述冷凝器 2-1 和若干活性炭吸附柱均与溶剂储罐 2-7 连接；

若干所述活性炭吸附柱通过管道相互连接；若干所述活性炭吸附柱通过管道使头部、尾部分别相连，通过阀门切换，使之并联或串联；优选地，所述活性炭吸附柱为三个，两个活性炭吸附柱通过调节阀门实现串联用于吸附，另一吸附柱与之前两个活性炭吸附柱并联用于脱附或备用。各吸附柱均可直接与连通大气的放气阀连通，也可通过进气阀与真空泵 2-3 直接连通；如本实施例中，活性炭吸附柱包括活性炭吸附柱 I 2-4、活性炭吸附柱 II 2-5、活性炭吸附柱 III 2-6，通过两个活性炭吸附柱串联配合使用吸附溶剂后排入大气，另一个活性炭吸附柱与它们并联做后续备用或脱附；

所述造粒设备 3 包括造粒设备本体、粉末进料口 3-1 和颗粒出料口 3-2；

所述粉末进料口 3-1 和颗粒出料口 3-2 分设在造粒设备本体两端；优选地，所述造粒设备为螺旋挤压机或对辊压团机，其中螺杆挤压机为单螺杆挤压机或双螺杆挤压机；进一步优选的造粒装置为双螺杆挤压机；通过将粉末黄原酸盐制成颗粒状黄原酸盐，利于后续成品；

所述粉末进料口 3-1 与粉末出料口 1-6 相接；

所述干燥设备 4 包括干燥设备本体、干燥夹套、颗粒进料口 4-1、排气口

4-2 和产物出料口 4-4；优选地，所述干燥夹套包括干燥夹套本体、进汽管 4-3 和冷凝水排出口 4-5；所述进汽管 4-3 和冷凝水排出口 4-5 分设在干燥夹套本体两侧；所述排气口 4-2 与除尘器 2-1 连接。保证排出的气体无污染。优选地，所述的干燥设备为多层圆盘干燥器、回转圆筒干燥器、带式干燥机，进一步优选地，所述干燥设备为多层圆盘干燥器。

实施例 2 运用实施例 1 的系统对异丁基黄原酸钠进行制备

将 34.0 份纯度为 99% 的二氯甲烷和 18.3 份纯度为 99% 的二硫化碳加入淤浆反应器中，开启反应器搅拌装置，然后将 6.4 份粒状氢氧化钠（纯度为 99%）加到反应器中，然后将 11.8 份纯度为 99% 的异丁醇滴加入反应器内，随着反应的进行，反应器内物料温度迅速上升，打开溶剂回收系统中的真空泵及冷凝器，通过调节真空度的大小，从而控制反应内溶剂的蒸发速率，进而调节反应器内反应温度维持在 25~30℃，保温反应 2.5h，此时反应器内物料呈泥团状。

向反应器夹套通入 50~80℃ 的热水，真空度为 -0.04~-0.05MPa 的条件下干燥 1h，得到粉末状异丁基黄原酸钠产品，同时回收溶剂。

打开反应器放料阀，将反应得到的黄原酸钠粉末转入双螺杆挤压机造粒，得到规格约为 $\Phi 4 \times 6 \sim 12$ （mm）的黄原酸钠颗粒。

将制得的黄原酸钠颗粒送入圆盘式干燥机进一步干燥脱除残余的溶剂和部分水分，干燥温度为 50~120℃，得到干燥的粒状异丁基黄原酸钠产品，同时回收溶剂。

分析表明异丁基黄原酸钠产品纯度为 91.16%，游离碱含量为 0.11%，水分含量为 2.92%，基于异丁醇的产品收率为 95.68%，产品达到有色金属行业标准干燥品。

实施例 3 运用实施例 1 的系统对异丁基黄原酸钠进行制备

将 34.0 份纯度为 99%的二氯甲烷、18.3 份纯度为 99%的二硫化碳和 11.8 份纯度为 99%的异丁醇加入淤浆反应器中，开启反应器搅拌装置，然后将 6.4 份片氢氧化钠（纯度为 99%）分批加到反应器中，随着反应的进行，反应器内物料温度迅速上升，打开溶剂回收系统中的真空泵及冷凝器，通过调节真空度的大小，从而控制反应内溶剂的蒸发速率，进而调节反应器内反应温度维持在 25~30℃，保温反应 3.5h，此时反应器内物料呈泥团状。

向反应器夹套通入 50~80℃的热水，真空度为-0.04~-0.05MPa 的条件下干燥 1h，得到粉末状异丁基黄原酸钠产品，同时回收溶剂。

打开反应器放料阀，将反应得到的黄原酸钠粉末转入双螺杆挤压机造粒，得到规格约为 $\Phi 4 \times 6 \sim 12$ （mm）的黄原酸钠颗粒。

将制得的黄原酸钠颗粒送入圆盘式干燥机进一步干燥脱除残余的溶剂和部分水分，干燥温度为 50~120℃，得到干燥的粒状异丁基黄原酸钠产品，同时回收溶剂。

分析表明异丁基黄原酸钠产品纯度为 90.39%，游离碱含量为 0.08%，水分含量为 3.48%，基于异丁醇的产品收率为 96.13%，产品达到有色金属行业标准干燥品。

实施例 4 运用实施例 1 的系统对异丁基黄原酸钠进行制备

将 27.2 份纯度为 99%的二氯甲烷和 24.4 份纯度为 99%的二硫化碳加入淤浆反应器中，开启反应器搅拌装置，然后将 6.4 份粒状氢氧化钠（纯度为 99%）加到反应器中，然后将 11.8 份纯度为 99%的异丁醇滴加入反应器内，随着反应的进行，反应器内物料温度迅速上升，打开溶剂回收系统中的真空泵及冷凝器，通过调节真空度的大小，从而控制反应内溶剂的蒸发速率，进而调节反应器内反应温度维持在 25~30℃，保温反应 2.5h，此时反应器内物料呈泥团状。

向反应器夹套通入 70~80℃ 的热水，真空度为 -0.04~-0.05MPa 的条件下干燥 2h，得到粉末状异丁基黄原酸钠产品，同时回收溶剂。

分析表明异丁基黄原酸钠产品纯度为 87.4%，游离碱含量为 0.20%，基于异丁醇的产品收率为 97.35%，产品达到有色金属行业标准特级品。

实施例 5 运用实施例 1 的系统对乙基黄原酸钠进行制备

将 48.2 份纯度为 99% 的二氯甲烷和 16.2 份纯度为 99% 的二硫化碳加入淤浆反应器中，开启反应器搅拌装置，然后将 5.7 份粒状氢氧化钠（纯度为 99%）加到反应器中，然后将 6.5 份纯度为 99% 的无水乙醇滴加入反应器内，随着反应的进行，反应器内物料温度迅速上升，打开溶剂回收系统中的真空泵及冷凝器，通过调节真空度的大小，从而控制反应内溶剂的蒸发速率，进而调节反应器内反应温度维持在 25~30℃，保温反应 2.5h，此时反应器内物料呈泥团状。

向反应器夹套通入 70~90℃ 的热水，真空度为 -0.03~-0.05MPa 的条件下干燥 1h，得到粉末状乙基黄原酸钠产品，同时回收溶剂。

打开反应器放料阀，将反应得到的黄原酸钠粉末转入双螺杆挤压机造粒，得到规格约为 $\Phi 4 \times 6 \sim 12$ (mm) 的乙基黄原酸钠颗粒。

将制得的乙基黄原酸钠颗粒送入圆盘式干燥机进一步干燥脱除残余的溶剂和部分水分，干燥温度为 50~120℃，得到干燥的粒状乙基黄原酸钠产品，同时回收溶剂。

分析表明乙基黄原酸盐产品纯度为 92.03%，游离碱含量为 0.11%，水分含量为 2.13%，基于乙醇的产品收率为 94.89%，产品达到有色金属行业标准干燥品。

实施例 6 运用实施例 1 的系统对正丁基黄原酸钠进行制备

将 41.6 份纯度为 99% 的二氯甲烷和 16.0 份纯度为 99% 的二硫化碳加入淤

浆反应器中，开启反应器搅拌装置，然后将 5.6 份粒状氢氧化钠（纯度为 99%）加到反应器中，反应器内物料温度为 28℃，然后将 10.4 份纯度为 99%的正丁醇滴加入反应器内，随着反应的进行，反应器内物料温度迅速上升，打开溶剂回收系统中的真空泵及冷凝器，通过调节真空度的大小，从而控制反应内溶剂的蒸发速率，进而调节反应器内反应温度维持在 25~30℃，保温反应 2.5h，此时反应器内物料呈泥团状。

向反应器夹套通入 50~80℃的热水，真空度为-0.05~-0.06MPa 的条件下干燥 2.5h，得到粉末状正丁基黄原酸钠产品，同时回收溶剂。

分析表明正丁基黄原酸钠产品纯度为 84.7%，游离碱含量为 0.09%，基于正丁醇的产品收率为 95.73%，产品达到有色金属行业标准一级品。

实施例 7 使用实施例 1 中装置制备混合黄原酸钠

将 34.0 份纯度为 99%的二氯甲烷和 18.3 份纯度为 99%的二硫化碳加入淤浆反应器中，开启反应器搅拌装置，然后将 6.4 份粒状氢氧化钠（纯度为 99%）加到反应器中，然后将 11.4 份纯度为 99%的异丁醇和 0.7 份纯度为 99%的 2-叔丁氧基乙醇滴加入反应器内，随着反应的进行，反应器内物料温度迅速上升，打开溶剂回收系统中的真空泵及冷凝器，通过调节真空度的大小，从而控制反应内溶剂的蒸发速率，进而调节反应器内反应温度维持在 25~30℃，保温反应 2.5h，此时反应器内物料呈泥团状。

向反应器夹套通入 50~80℃的热水，真空度为-0.04~-0.05MPa 的条件下干燥 1h，得到粉末状混合黄原酸钠产品，同时回收溶剂。

打开反应器放料阀，将反应得到的黄原酸钠粉末转入双螺杆挤压机造粒，得到规格约为 $\Phi 4 \times 6 \sim 12$ （mm）的混合黄原酸钠颗粒。

将制得的混合黄原酸钠颗粒送入圆盘式干燥机进一步干燥脱除残余的溶

剂和部分水分，干燥温度为 50~120℃，得到干燥的粒状混合黄原酸钠产品，同时回收溶剂。

分析表明混合黄原酸钠产品平均含量为 90.23%，游离碱含量为 0.18%，水分含量为 3.41%，基于氢氧化钠的产品收率为 93.09%。

实施例 8 使用实施例 1 中装置制备混合黄原酸钠

将 34.0 份纯度为 99%的二氯甲烷和 18.3 份纯度为 99%的二硫化碳加入淤浆反应器中，开启反应器搅拌装置，然后将 6.4 份粒状氢氧化钠（纯度为 99%）加到反应器中，然后将 9.1 份混合醇（含异丁醇 50%、无水乙醇 50%）滴加入反应器内，随着反应的进行，反应器内物料温度迅速上升，打开溶剂回收系统中的真空泵及冷凝器，通过调节真空度的大小，从而控制反应内溶剂的蒸发速率，进而调节反应器内反应温度维持在 25~30℃，保温反应 2.5h，此时反应器内物料呈泥团状。

向反应器夹套通入 50~80℃的热水，真空度为-0.04~-0.05MPa 的条件下干燥 1h，得到粉末状混合黄原酸钠产品，同时回收溶剂。

打开反应器放料阀，将反应得到的黄原酸钠粉末转入双螺杆挤压机造粒，得到规格约为 $\Phi 4 \times 6 \sim 12$ （mm）的混合黄原酸钠颗粒。

将制得的混合黄原酸钠颗粒送入圆盘式干燥机进一步干燥脱除残余的溶剂和部分水分，干燥温度为 50~120℃，得到干燥的粒状混合黄原酸钠产品，同时回收溶剂。分析表明产品平均含量为 90.77%，游离碱含量为 0.16%，水分含量为 3.78%，基于氢氧化钠的产品收率为 92.79%。

对照实施例 1 采用混捏机法制备异丁基黄原酸钠

将 275.8 份纯度为 99%的二硫化碳和 255.7 份纯度为 99%的异丁醇加入混捏机中，开启混捏并通冷冻盐水将该混合物冷却 20℃ 以下，然后缓慢加入 138.4

份粉末状氢氧化钠（纯度为 99%），控制碱加料时的反应温度低于 35℃，加完碱后，在 20~35℃下混捏反应 4h，反应结束，得到粉末状的异丁基黄原酸钠产物。分析表明异丁基黄原酸钠纯度为 84.12%，游离碱含量为 0.46%，基于异丁醇的产品收率为 91.74%，产品达到有色金属行业标准中一级品。

对照实施例 2 采用混捏机法制备乙基黄原酸钠

将 343.8 份纯度为 99%的二硫化碳和 198.1 份纯度为 99%的无水乙醇加入混捏机中，开启混捏并通冷冻盐水将该混合物冷却 20℃以下，然后缓慢加入 172.0 份粉末状氢氧化钠（纯度为 99%），控制碱加料时的反应温度低于 30℃，加完碱后，在 20~35℃下混捏反应 4h，反应结束，得到粉末状的乙基黄原酸钠产物。分析表明乙基黄原酸钠纯度为 82.44%，游离碱含量为 0.41%，基于乙醇的产品收率为 90.65%，产品达到有色金属行业标准中一级品。

从两个对比实施例的结果可见，本发明实施例制备的黄原酸钠的纯度高，游离碱含量低，水分含量少，产品收率高。

以上所述仅为本发明的较佳实施例而已，并不用以限制本发明，凡在本发明的精神和原则之内，所作的任何修改、等同替换、改进等，均应包含在本发明的保护范围之内。

权 利 要 求 书

1. 一种淤浆法制备黄原酸盐的方法，其特征在于，包括如下步骤：

1) 将二氯甲烷和二硫化碳加入淤浆反应器内搅拌混合，再加入醇和碱，搅拌反应；

2) 待反应体系温度开始上升时，开启真空泵并调节体系压力以控制反应体系的温度，回收溶剂；

3) 待溶剂基本回收完成后，向淤浆反应器的加热夹套中通入热水或蒸汽加热促进溶剂脱除，制得粉末状黄原酸盐。

2. 根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述方法还包括将粉末状黄原酸盐转入造粒设备进行造粒；造粒后所得颗粒进行干燥脱水，即得颗粒状黄原酸盐。

3. 根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述步骤 1) 中还需加入 2-叔丁氧基乙醇。

4. 根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述醇、苛性碱、二硫化碳的摩尔比为 1:1~1.05:1~3，所述二氯甲烷的体积为醇体积的 0.5~5 倍。

5. 根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述步骤 2) 中体系压力控制在 -0.01~-0.08MPa；所述体系内的温度维持在 10~80℃。

6. 根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述醇包括 $C_2 \sim C_{12}$ 脂肪醇、杂醇油、 $C_2 \sim C_{10}$ 烃氧基醚醇或其组合。

7. 根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述 $C_2 \sim C_{12}$ 脂肪醇选自乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇、戊醇、异戊醇、新戊醇、正己醇、异己醇、甲基异丁基甲醇、正辛醇、异辛醇、十二醇中的一种或几种；所述 $C_2 \sim C_{10}$

烃氧基醚醇选自 2-甲氧基乙醇、2-丙氧基乙醇、2-丁氧基乙醇、2-叔丁氧基乙醇、2-己氧基乙醇、2-甲氧基丙醇、2-乙氧基丙醇、2-丁氧基丙醇中的一种或几种。

8. 根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述反应持续 0.5~6 小时。

9. 一种用于实现权利要求 1~8 任一项所述淤浆法制备黄原酸盐方法的系统，其特征在于，包括相互连通的反应装置、溶剂回收装置、造粒设备和干燥设备；

所述反应装置包括淤浆反应器、原料进料口、粉末出料口、出气口和搅拌器；所述原料进料口、粉末出料口和出气口设置在所述淤浆反应器上；所述搅拌器安装在淤浆反应器内；

所述溶剂回收装置包括依次连通的除尘器、冷凝器、真空泵和若干活性炭吸附柱；

所述除尘器与出气口连接；

所述冷凝器和若干活性炭吸附柱均与溶剂储罐连接；

若干所述活性炭吸附柱通过管道相互连接；

所述造粒设备包括造粒设备本体、粉末进料口和颗粒出料口；

所述粉末进料口和颗粒出料口分设在造粒设备本体两端；

所述粉末进料口与粉末出料口相接；

所述干燥设备包括干燥设备本体、干燥夹套、颗粒进料口、排气口和产物出料口；

所述排气口与除尘器连接。

10. 根据权利要求 9 所述的淤浆法制备黄原酸盐的系统，其特征在于，所述原料进料口包括碱进料口、醇进料口、二氯甲烷进料口和二硫化碳进料口；

所述碱进料口与碱储罐连接；所述醇进料口与醇计量罐连接；所述二氯甲烷进料口与二氯甲烷计量罐连接；所述二硫化碳进料口与二硫化碳计量罐连接；

所述淤浆反应器外套设有加热夹套；所述加热夹套与加热设备连接；

若干所述活性炭吸附柱均可直接与连通大气的放气阀连通，也可通过进气阀与真空泵直接连通；

所述干燥夹套包括干燥夹套本体、进汽管和冷凝水排出口；所述进汽管和冷凝水排出口分设在干燥夹套本体两侧。

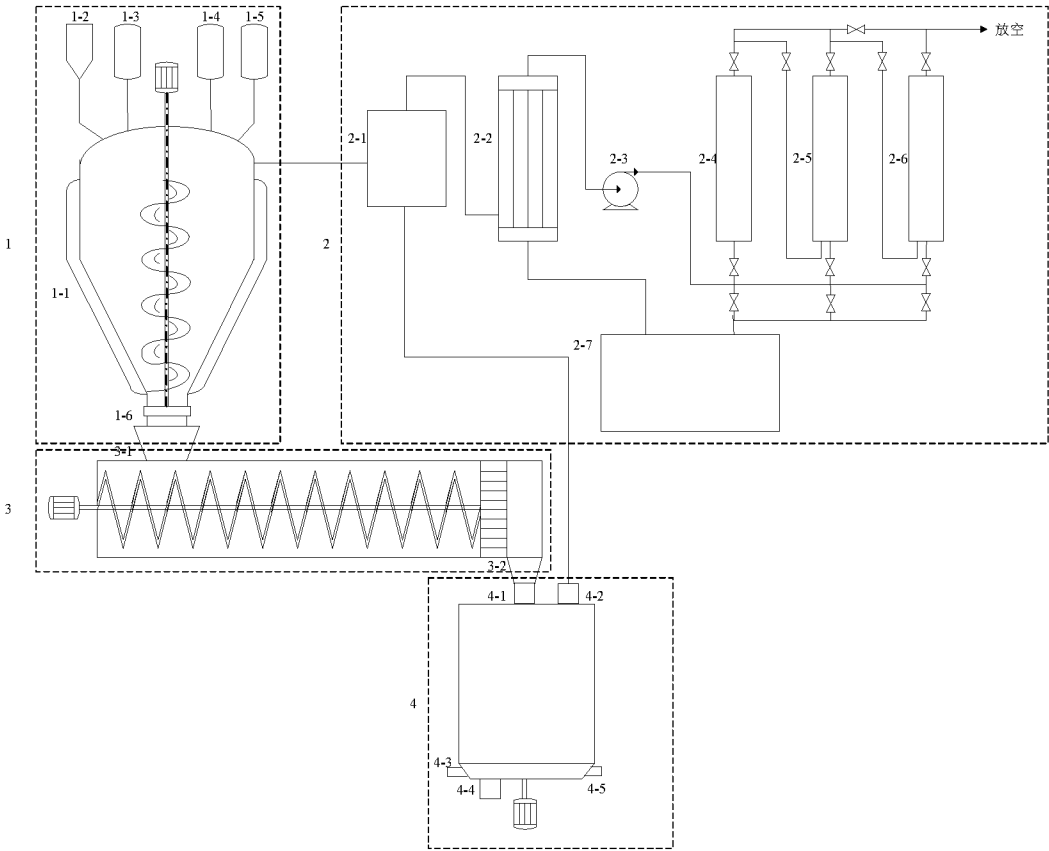


图 1

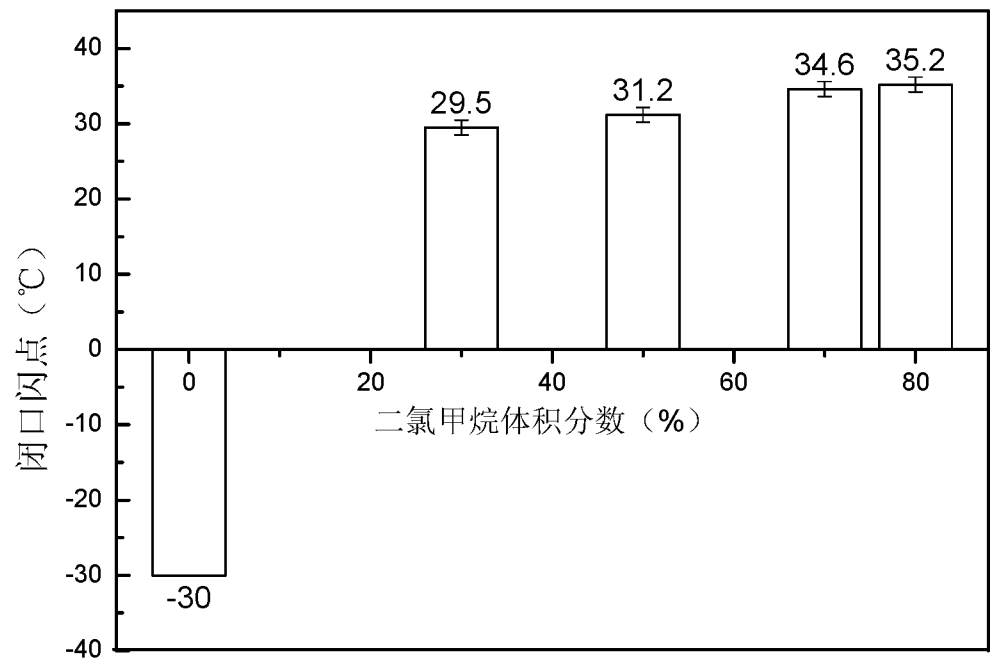


图 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2018/119611

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B03D 1/002(2006.01)i; C07C 329/14(2006.01)i; B03D 101/02(2006.01)i; B03D 103/02(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B03D1/-; C07C329/-; B03D101/-; B03D103/-

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI, EPODOC, CNPAT, CNKI: 中南大学, 黄原酸, Xanthogen acid

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 108787177 A (CENTRAL SOUTH UNIVERSITY) 13 November 2018 (2018-11-13) claims 1-10	1-10
A	WO 2017097156 A1 (CENTRAL SOUTH UNIVERSITY) 15 June 2017 (2017-06-15) claims 1-10	1-10

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

02 August 2019

Date of mailing of the international search report

19 August 2019

Name and mailing address of the ISA/CN

State Intellectual Property Office of the P. R. China
No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing
100088
China

Facsimile No. (86-10)62019451

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2018/119611

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)		Publication date (day/month/year)	
CN	108787177	A	13 November 2018	None			
WO	2017097156	A1	15 June 2017	CN	105384669	A	09 March 2016
				CN	105384669	B	27 February 2018

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2018/119611

A. 主题的分类

B03D 1/002(2006.01)i; C07C 329/14(2006.01)i; B03D 101/02(2006.01)i; B03D 103/02(2006.01)i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

B03D1/-; C07C329/-; B03D101/-; B03D103/-

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))

WPI, EPDOC, CNPAT, CNKI: 中南大学, 黄原酸, Xanthogen acid

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
X	CN 108787177 A (中南大学) 2018年 11月 13日 (2018 - 11 - 13) 权利要求1-10	1-10
A	W0 2017097156 A1 (中南大学) 2017年 6月 15日 (2017 - 06 - 15) 权利要求1-10	1-10

☐ 其余文件在C栏的续页中列出。☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的)

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

2019年 8月 2日

国际检索报告邮寄日期

2019年 8月 19日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中国国家知识产权局(ISA/CN)

中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088

传真号 (86-10)62019451

受权官员

张建宏

电话号码 86-(10)-53962309

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2018/119611

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利	公布日 (年/月/日)
CN	108787177	A	2018年 11月 13日	无	
WO	2017097156	A1	2017年 6月 15日	CN	105384669 A 2016年 3月 9日
				CN	105384669 B 2018年 2月 27日