



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 112154120 A

(43) 申请公布日 2020. 12. 29

(21) 申请号 201980033779.8

(22) 申请日 2019.03.19

(30) 优先权数据

62/649,910 2018.03.29 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2020.11.19

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2019/022909 2019.03.19

(87) PCT国际申请的公布数据

W02019/190819 EN 2019.10.03

(71) 申请人 奥林公司

地址 美国密苏里州

(72) 发明人 D·W·考菲尔德 M·B·希尔

R·C·尼斯

(74) 专利代理机构 北京坤瑞律师事务所 11494

代理人 封新琴

(51) Int.Cl.

C01B 11/06 (2006.01)

C01D 3/04 (2006.01)

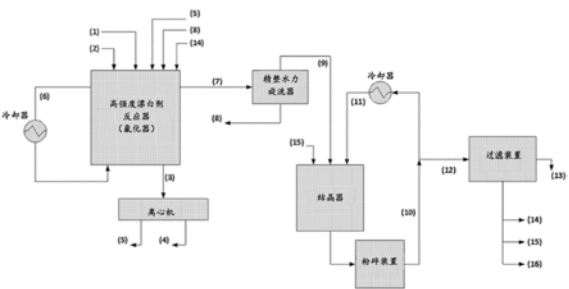
权利要求书2页 说明书11页 附图4页

(54) 发明名称

用于生产高度浓缩的漂白剂浆料的方法

(57) 摘要

本文公开了用于生产高度浓缩的漂白剂浆料的方法,所述漂白剂浆料含有固体次氯酸钠五水合物晶体在次氯酸钠饱和的液相中的混合物并且含有氢氧化钠或其他碱性稳定剂。还公开了展现出增强的稳定性的漂白剂浆料和组合物。



1. 一种用于制备漂白剂的方法,所述方法包括:
在反应器中制造包含氢氧化钠、水和氯的混合物;
形成强漂白剂和NaCl,其中所述NaCl的至少一些是固体;
将强漂白剂与所述固体NaCl的至少一些分离,并且从所述反应器中移出包含所述固体NaCl的至少一些的材料;
在冷却器中将所述强漂白剂冷却以得到冷却的强漂白剂;
将冷却的强漂白剂引入漂白剂结晶器中,其中形成至少一些漂白剂晶体;
包含冷却的强漂白剂和漂白剂晶体的流离开所述漂白剂结晶器,并且此流的至少一部分进入分离器,其中所述漂白剂晶体的至少一些与所述流的其余部分分离。
2. 根据权利要求1所述的方法,其中所述氢氧化钠具有50wt%或更高的浓度。
3. 根据权利要求1或2所述的方法,其中所述氯是湿气或干液。
4. 根据权利要求1-3中任一项所述的方法,其中所述反应器在高于所述漂白剂结晶器中的温度的温度下运行。
5. 根据权利要求1-4中任一项所述的方法,其中将所述反应器维持在小于35℃或小于约25℃或约15℃至20℃的温度。
6. 根据权利要求1-5中任一项所述的方法,其中所述冷却的强漂白剂具有约15℃或更高的温度。
7. 根据权利要求1-6中任一项所述的方法,其中所述漂白剂结晶器内的温度是约0℃。
8. 根据权利要求1-7中任一项所述的方法,其中所述冷却器是板框式冷却器、壳管式冷却器、或真空蒸发冷却器。
9. 根据权利要求1-8中任一项所述的方法,其中所述漂白剂结晶器是壳管式热交换器或刮壁式热交换器。
10. 根据权利要求1-9中任一项所述的方法,其中在所述反应器中,相对于所述氯,存在过量氢氧化钠。
11. 根据权利要求1-10中任一项所述的方法,其中在除去所述固体NaCl的至少一些后,所述强漂白剂中存在按重量计从1%至6%过量的氢氧化钠。
12. 根据权利要求11所述的方法,其中在除去所述固体NaCl的至少一些后,所述强漂白剂中存在按重量计从3%至4%过量的氢氧化钠。
13. 根据权利要求1-12中任一项所述的方法,其中所述氯是液体氯。
14. 根据权利要求1-13中任一项所述的方法,其中借助沉降或者离心机或过滤器或其中两种或更多种的组合从所述反应器中移出所述固体NaCl。
15. 根据权利要求14所述的方法,其中使用倾析器式离心机和/或筛网转鼓式离心机。
16. 根据权利要求1-15中任一项所述的方法,其中所述强漂白剂在所述反应器中的停留时间是约0.25至约5小时,其中停留时间是所述反应器的液体填充体积除以从其中除去一些NaCl的所述强漂白剂的流速的比率。
17. 根据权利要求1-16中任一项所述的方法,其中所述强漂白剂在所述反应器中的停留时间是约0.5至约2小时。
18. 根据权利要求1-17中任一项所述的方法,其中将包含漂白剂和漂白剂晶体的所述流过滤。

19. 根据权利要求18所述的方法,其中通过真空过滤将包含漂白剂和漂白剂晶体的所述流过滤。

20. 根据权利要求18或19所述的方法,其中所述漂白剂晶体含有少于5%的液体。

21. 根据权利要求1-20中任一项所述的方法,其中将所述冷却的强漂白剂的一部分再循环至所述反应器。

22. 根据权利要求1-21中任一项所述的方法,其中将离开所述漂白剂结晶器的包含冷却的强漂白剂和漂白剂晶体的所述流的一部分再循环至所述漂白剂结晶器。

23. 根据权利要求22所述的方法,其中在将离开所述漂白剂结晶器的所述强漂白剂和漂白剂晶体再循环至所述漂白剂结晶器之前,将其冷却。

24. 根据权利要求1-23中任一项所述的方法,其中在将所述漂白剂晶体的至少一些与所述流的其余部分分离之后,将所述流的其余部分的至少一部分再循环至所述氯化反应器。

25. 根据权利要求1-24中任一项所述的方法,其中将分离的漂白剂晶体与水合并以形成漂白剂浆料产物。

26. 根据权利要求1-25中任一项所述的方法,其中将水任选地添加到所述反应器、所述漂白剂结晶器、所述分离器或其中至少两种的组合中。

27. 根据权利要求1-26中任一项所述的方法,其中将所述漂白剂晶体粉碎。

28. 根据权利要求27所述的方法,其中经粉碎的漂白剂晶体具有低于约5至1的长径比。

29. 一种根据权利要求1-28中任一项所述的方法制造的漂白剂。

30. 一种组合物,其包含固体漂白剂、水、和碱性化合物,所述碱性化合物包括氢氧化钠、碳酸钠、偏硅酸钠、硅酸钠、磷酸钠、铝酸钠、硼酸钠或其中两种或更多种的混合物,其中所述碱性化合物不是在所述固体漂白剂的制备过程中制备的。

31. 根据权利要求33所述的组合物,其中所述碱性化合物包括氢氧化钠。

32. 根据权利要求30或31所述的组合物,其中不是在所述固体漂白剂的制备过程中制备的所述氢氧化钠的浓度是按重量计小于4%或按重量计小于约3%或小于约2.5wt%。

33. 根据权利要求30-32中任一项所述的组合物,其中当将不是在所述固体漂白剂的制备过程中制备的所述氢氧化钠添加到所述组合物中时,所述氢氧化钠是固体。

34. 根据权利要求30-33中任一项所述的组合物,其中当将不是在所述固体漂白剂的制备过程中制备的所述氢氧化钠添加到所述组合物中时,所述氢氧化钠是溶液。

35. 根据权利要求34所述的组合物,其中不是在所述固体漂白剂的制备过程中制备的所述氢氧化钠的所述溶液含有按重量计50%的氢氧化钠。

36. 根据权利要求30-35中任一项所述的组合物,其中所述组合物的分解速率小于不含任何添加的氢氧化钠的漂白剂组合物的分解速率。

37. 根据权利要求30-36中任一项所述的组合物,其中所述组合物进一步包含按重量计约1%-5%的NaCl。

用于生产高度浓缩的漂白剂浆料的方法

技术领域

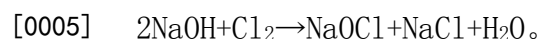
[0001] 本公开文本总体上涉及高度浓缩的漂白剂浆料的制备以及所得的高度浓缩的漂白剂。

背景技术

[0002] 次氯酸钠(通常称为漂白剂)在工业、公用设施和住宅应用中有许多用途。在许多大规模应用中,传统上通过向水中添加氯和碱来现场产生次氯酸钠。尽管将液化氯气运送到便携式缸或有轨车中是获得用于制造漂白剂的氯气的最常见方法,但处理、运送和储存液化氯的危害增加了这种方法的责任相关成本。处理液化氯气的替代方案包括通过电解生产氯或次氯酸钠。电解是在未分割的电化学槽中将含有氯化钠的盐水转化为含有次氯酸钠的溶液。此方法具有在不单独生产气态氯和含有苛性钠的溶液的情况下生产次氯酸钠(这可以现场进行)的优点。现场直接电解制造漂白剂的主要缺点是无法同时实现盐到漂白剂的高转化率和通过电流得到的漂白剂的高库仑产率。直接电解遇到的另一个问题是在此应用中电极的寿命有限。直接电解的又另一个问题是通过次氯酸盐溶液的热分解或在阳极处次氯酸盐的电氧化而不希望地形成氯酸盐。

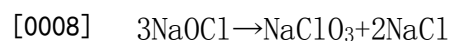
[0003] 间接电解盐产生氯和苛性钠(典型地在膜槽电解器中进行)是实现高的盐转化率和高库仑产率的手段。可以将通过这种手段共产生的氯和苛性钠组合在合适的反应器中以产生漂白剂溶液。然而,这样的漂白剂间接生产需要大量设备投资,尤其包括用于盐水净化的设备,而且还包括用于处理气态氯的设备。间接生产漂白剂不太适合于小型现场应用,但是以工业规模生产漂白剂的优选手段。典型地通过选择紧邻电力发生资产并且可以廉价获得盐的位置来优化这样的生产。在需要其的大多数位置通过间接电解生产漂白剂典型地是不切实际的。漂白剂溶液的运输受到次氯酸钠在水中的溶解度和这些溶液的有限稳定性的限制。15%-25%浓度的漂白剂溶液的运输成本高于用于常规生产漂白剂的反应物(50%苛性钠和液化氯气)的运输成本,因为必须运输更大的质量和体积/单位的所递送的次氯酸钠。

[0004] 存在两种不同的用于生产漂白剂溶液的间接方法:第一种是等摩尔漂白剂方法,并且第二种是除盐法。等摩尔方法涉及氯化反应,其中所有反应产物均保留在溶液中。此反应的总式由下式表示:



[0006] 等摩尔方法被称为等摩尔方法,因为产物中氯化钠与次氯酸钠的比率是以摩尔计至少1:1。在所使用的商业级苛性钠中氯酸盐的形成和氯化钠杂质的存在使氯化物与次氯酸盐比率的比率增加至略高于1:1。等摩尔漂白剂(EMB)具有限制为约16wt%漂白剂的浓度,以便在储存或运输过程中避免盐的结晶。盐的存在不增加产品的价值并且增加其分解速率。

[0007] 与这种希望的漂白剂形成反应竞争的是漂白剂不希望地分解生成氯酸钠:



[0009] 在等摩尔方法中,需要少量过量的碱度来稳定产物。将氯快速混合到氢氧化钠中、均匀冷却、以及在混合区中维持过量碱度已知使氯酸盐的形成最小化。

[0010] 当过量的氯与水 and 漂白剂反应生成次氯酸时,发生另一种不希望的反应:

[0011] $\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{NaOCl} \rightleftharpoons 2\text{HOCl} + \text{NaCl}$

[0012] 次氯酸促进次氯酸盐分解成氯酸盐。过量碱度的存在将次氯酸转化为次氯酸盐,因此使不希望的氯酸盐的形成最小化。

[0013] 第二类方法可以称为除盐方法。这些方法在氯化反应过程中除去盐(通过允许其结晶并且然后除去固体盐),并且它们使用较少稀释液。可以形成含有多达28wt%漂白剂的漂白剂溶液,并且氯化物与次氯酸盐的比率典型地小于0.4wt%。这类方法的漂白剂总产率较低是问题。一个问题是氯酸盐的形成更快。第二个是需要较大的反应器,因为盐晶体需要生长到大于300微米的平均尺寸,所述平均尺寸允许通过沉降或过滤将其除去。在盐分离过程中还发生一些产率损失,因为一些漂白剂会保留在潮湿的过滤器(或离心机)盐饼上。

[0014] 次氯酸钠五水合物(含有次氯酸钠和水的盐)在低于约25°C的温度下是稳定的,在约25°C至29°C的温度之间熔化,并且提供次氯酸钠和水的浓溶液。典型地,次氯酸钠五水合物晶体是长的和针状的。这些晶体由于这种晶体形状而具有不希望的低堆积密度。当允许与空气接触时,晶体也迅速分解。例如,即使在低温下储存时,过夜暴露于大气中的晶体分解形成稀液体。理论上,这种快速分解是由于与在晶体表面上的二氧化碳接触而发生的。诸位发明人确定,当晶体以高纯度产生并且其表面上残留很少液体时,晶体对空气的存在甚至更敏感,即它们分解。然而,诸位发明人还发现,如本文所描述,添加过量的碱改进晶体的稳定性。

[0015] 当产生含有大于约25wt%次氯酸钠的漂白剂溶液时,在将这些溶液冷冻至低于10°C下后,固体五水合物晶体可以开始形成。然而,即使在此温度下,浓缩的漂白剂溶液也比所希望的更快分解。可以在低于将形成水合物晶体的平衡点的温度下制备漂白剂溶液并且维持不形成五水合物,条件是不存在晶种。然而,在大规模运输中,无法保证完全不存在晶种。当漂白剂溶液被冷冻至次氯酸钠五水合物结晶的温度并且存在晶种时,形成晶体,并且由于晶体阻塞管道和软管,因此无法容易地泵送所得含有结晶漂白剂的材料。因此,这种含有固体的材料不容易从运输容器中移出。

[0016] 五水合物晶体的形成表示在低于约10°C的温度下有效运输和分配具有多于约25wt%次氯酸钠的漂白剂溶液的障碍。

[0017] 开发改进的用于制造浓缩漂白剂的方法将是有利的,因为除其他益处外,这将尤其有助于降低制造和/或运送成本。并且制备更稳定的浓缩漂白剂浆料和固体是希望的,因为展现出随时间降低的降解的材料可以储存更久并且运送得更远,这有助于降低成本。

发明内容

[0018] 本文公开了用于制备漂白剂的方法,所述方法包括:

在反应器中制造包含氢氧化钠、水和氯的混合物;

形成强漂白剂和NaCl,其中所述NaCl的至少一些是固体;

将强漂白剂与所述固体NaCl的至少一些分离,并且从所述反应器中移出包含所述固体NaCl的至少一些的材料;

在冷却器中将所述强漂白剂冷却以得到冷却的强漂白剂；

将冷却的强漂白剂引入漂白剂结晶器中，其中形成至少一些漂白剂晶体；

包含冷却的强漂白剂和漂白剂晶体的流离开所述漂白剂结晶器，并且此流的至少一部分进入分离器，其中所述漂白剂晶体的至少一些与所述流的其余部分分离。可以使用各种再循环流来减少成本并且促进所希望的固体漂白剂（即次氯酸钠五水合物）的形成。

[0019] 本文公开了组合物，其包含固体漂白剂、水、和碱性化合物，所述碱性化合物包括氢氧化钠、碳酸钠、偏硅酸钠、硅酸钠、磷酸钠、铝酸钠、硼酸钠或其中两种或更多种的混合物，其中所述碱性化合物不是在所述固体漂白剂的制备过程中制备的。

[0020] 下面更详细地描述本发明的其他特征和迭变方案(iteration)。

附图说明

[0021] 图1是展示了浓缩漂白剂方法的一个实施方案中的材料流动和条件的示意图。

[0022] 图2是当将不同量的碱添加到NaOCl中时，wt%NaOCl与时间的曲线图。

[0023] 图3是曲线图，所述曲线图比较了稀释至12.5wt%次氯酸钠的等摩尔漂白剂与稀释至12.5wt%次氯酸钠的根据本文描述的方法制造的固体漂白剂的分解速率。在20°C+/-1°C下产生的数据示出了溶解且稀释的根据本文描述的方法制造的次氯酸钠五水合物的稳定性与在相同条件下的EMB漂白剂相比改进2倍。所示数据点是两个重复的平均值。

[0024] 图4是曲线图，所述曲线图比较了根据本文描述的方法制造的固体漂白剂的随时间变化的稳定性，其中所述漂白剂含有不同水平的苛性碱。样品储存在10°C+/-1°C。

具体实施方式

[0025] 如上所描述，本文公开了制备高度浓缩的漂白剂浆料和稳定的高度浓缩的漂白剂组合物的方法。本公开文本的一个方面包括在反应器中使NaOH水溶液与氯化剂反应以形成漂白剂。优选地，根据本文描述的方法制造的分离的漂白剂是浆料或固体漂白剂。

氯化剂

[0026] 优选地，氯化剂是氯。所述氯可以是气体、液体或其混合物。氯气可以是湿气，并且氯液可以是干液。如果使用氯液，它将蒸发，这有助于冷却反应混合物。可以使用内部和/或外部热交换器来控制反应温度。冷却器的例子包括板框式热交换器、壳管式热交换器、刮面式热交换器、和真空蒸发冷却器。

氢氧化钠

[0027] 在本文公开的方法中使用氢氧化钠水溶液。典型地，氢氧化钠的浓度是至少约10wt%、15wt%、20wt%、24wt%、25wt%、30wt%、35wt%、40wt%、45wt%、50wt%或更高。可以使用较高浓度的氢氧化钠。在一个实施方案中，NaOH大于20wt%。在另一个实施方案中，其为至少24wt%。氢氧化钠水溶液可以现场制备或它可以购买。

反应条件

[0028] 在一个实施方案中，将反应器维持在小于约30°C的温度。更优选地，将反应器维持在小于约25°C的温度。仍更优选地，将反应器维持在约15°C至约20°C的温度。甚至更优选地，温度是约18至约20°C。通常优选将反应器的温度维持在较低温度，而不是较高温度。这有助于防止强漂白剂通过形成氯酸盐而降解。在低于约15°C的温度下，强漂白剂将在反应

器和/或冷却器中开始形成五水合物晶体。这可能污染冷却器并且减少方法产率。为了清楚起见,希望使五水合物晶体和NaCl的共结晶最小化,因为共结晶减少五水合物晶体的产率。在高于约25℃并且尤其是高于30℃的温度下,强漂白剂以产生不希望的水平的氯酸盐的速率分解,这会减少产率。通过减少反应器中氯酸盐的形成,较少氯酸盐从滤液再循环中积累,使得在平衡时,在分离步骤中随固体携带的滤液足以完全消除对滤液冲洗的要求。

[0029] 反应器中的压力典型地接近环境压力,或者在所述方法的一种变化中可以小于环境压力,例如在由与漂白剂水溶液平衡的水的蒸气压所限定的真空下,因为没有反应器的其他挥发性组分。在真空下操作的典型值是0.2psia。在所述方法的这种变化中,水蒸气从漂白剂表面蒸发,以提供冷却并且除去氯与氢氧化钠的反应热的一部分。可以通过在小于环境压力的压力下运行反应并且进一步与一个或多个外部冷却器组合来维持反应器中的温度。如果反应在环境压力下进行,则通过使用冷却器来维持温度。

在反应器中和材料流动

[0030] 随着强漂白剂的形成,也形成氯化钠(盐)。所述盐在反应混合物中变得过饱和,并且至少一些盐沉淀出来。如果反应混合物中已经存在盐,则这可以有助于促进盐的沉淀。

[0031] 典型地,反应器内强漂白剂的浓度小于约30wt%NaOCl、或小于约25wt%NaOCl、或大于约10wt%NaOCl、或大于约15wt%NaOCl。影响此浓度的变量是再循环漂白剂溶液与氯和/或苛性碱的比率。

[0032] 随着盐(NaCl)沉淀出来,剩余的反应混合物变得富含漂白剂。盐通过以下方式除去:从盐上倾析出反应混合物,允许盐沉降并且从反应器底部除去至少一些沉降的盐,将反应混合物过滤,使用离心机或组合使用这些分离技术中的两种或更多种。用于盐分离的优选离心机包括倾析器式离心机、筛网螺旋(screen-scroll)式离心机、涡旋/筛网(worm/screen)式离心机或筛网转鼓(screen-bowl)式离心机。固体转鼓式离心机可以获得快速且基本完全地从漂白剂中除去盐。但是,当在反应器的沉降区中有效分离盐时,筛网转鼓式离心机可以产生液体含量较小的盐饼,这改进了方法产率。当需要较浓的盐浆料时,可以在将其进料到离心机中之前使用水力旋流器来浓缩盐浆料。筛网螺旋式离心机和涡旋筛网式离心机的益处是其接受低浓度盐浆料的能力。

[0033] 如果希望,将强漂白剂的至少一些从反应器中取出,在冷却器中冷却,并且然后再循环到反应器中。从反应器中取出的反应混合物部分是从低固体浓度区中取出的。通常,这是反应器的上部。

[0034] 当氯化反应器不包含沉降区(其中从反应混合物中分离盐颗粒)时,反应器本身较小。但是在这样的情况下,通过泵和冷却器循环浆料对泵具有较大磨蚀性并且更很可能污染冷却器。

[0035] 典型地例如通过使用叶轮或通过使用喷嘴诱导漂白剂流动的喷射来搅拌反应器中的反应混合物。在实施方案中,喷嘴在反应器的底部附近。可以使用本领域已知的其他混合或搅拌手段。也可以使用两种或更多种混合方法的组合。

[0036] 所述强漂白剂在所述反应器中的停留时间是约0.25至约5小时,其中停留时间是所述反应器的液体填充体积除以从其中除去一些NaCl的所述强漂白剂的流速的比率。在实施方案中,停留时间是0.5至2小时。为了使强漂白剂在氯化反应器中的分解最小化,较短的停留时间是希望的。当在优选温度范围的下限进行所述方法时,可以采用较长的停留时间。

[0037] 氯化反应器和与盐分离的强漂白剂中存在过量的氢氧化钠。此过量的氢氧化钠是已除去盐后的液体的按重量计从约1%至约10%、或约2%至约8%、或约3%至约6%。在一个实施方案中,过量的氢氧化钠是已除去盐后的液体的按重量计约3%至约4%。通过提高反应器的其中引入氯的混合区中的pH,过量的氢氧化钠改进反应器的效率。当所使用的过量氢氧化钠太低时,氯混合区中的局部pH可以低至约5至约7,并且当次氯酸钠溶液的pH如此低时,发生快速分解。这种过量的一些或全部可以通过从五水合物结晶器中再循环碱性弱漂白剂液体来提供。

[0038] 一旦所述固体盐的至少一些被除去,就将强漂白剂在冷却器中冷却,并且形成冷却的强漂白剂。冷却器的例子包括板框式冷却器、壳管式冷却器、和真空蒸发冷却器。如果希望,可以使用两个或更多个冷却器。可以将冷却的强漂白剂的一部分再循环至所述反应器。冷却的强漂白剂然后进入漂白剂结晶器,其中形成至少一些漂白剂晶体(次氯酸钠五水合物晶体)。冷却的强漂白剂的温度是约15°C或更高。

[0039] 漂白剂结晶器与至少一个冷却器连接,所述冷却器有助于维持结晶器中的温度。在一个实施方案中,冷却器是壳管式热交换器或刮壁式热交换器中的至少一种。

[0040] 漂白剂结晶器中的温度比反应器中的温度更冷。结晶器可以在低至约-15°C的温度下运行,在所述温度下溶液中的水可能冻结。更常见地,结晶器在大约0°C下操作,并且离开结晶器的材料处于约-0.5°C至-5°C的温度。

[0041] 过程的热平衡显示,热是由氯与苛性钠形成次氯酸盐的反应(此反应是放热的)以及通过苛性钠的稀释热(这也是放热的)添加的。由泵送的效率缺乏以及通过不希望的次氯酸盐分解产生少量的热。在结晶过程中热还由次氯酸钠五水合物的熔融热添加。典型地在两个位置(反应器冷却器和结晶器冷却器)从过程中除去热。结晶热大部分(如果不是全部)由结晶冷却器除去。

[0042] 如上所述,在低于环境压力下进行反应将引起蒸发,这也可以有助于维持反应温度。因为向过程中添加热几乎全部发生在氯化反应器及其循环回路中,所以氯化反应器在比结晶器显著更高的温度下操作。氯化钠的溶解度对温度不敏感,而次氯酸钠五水合物(漂白剂晶体)的溶解度高度依赖温度。此外,每种固体的溶解度强烈取决于溶液中钠离子总量的浓度。出于这个原因,反应器与结晶器之间的操作温度差对于此过程的成功操作至关重要,使得在氯化反应器及其循环回路中,主要(并且优选仅)氯化钠沉淀,而在漂白剂结晶器中,主要(并且优选仅)次氯酸钠五水合物沉淀。虽然已显示所述过程可以在宽的温度范围内操作,但是在最优选的操作温度下分离可以通过在每个冷却回路中发生的冷却负荷部分来描述。当从过程中除去的热的大于约60%在反应器冷却回路中发生,反应器的操作温度太接近结晶器的操作温度。当反应器冷却器出口温度降至低于约15°C,漂白剂晶体开始与盐共沉淀,这是不希望的。在另一个极端,可以在通过结晶器冷却器除去全部热的情况下操作所述过程。在这种情况下,氯化反应器与漂白剂结晶器之间的温度差最大。在高于约40°C的漂白剂反应器操作温度下,次氯酸盐分解过高,并且整个过程的总产率降至低于90%。理想地,通过结晶器冷却器除去总热的30%与50%之间。当从过程中除去的全部热是在结晶器中除去的时,从结晶器到反应器的冷滤液的再循环速率控制氯化反应器的温度。

[0043] 对于壳管型冷却器,通过使跨越冷却器的温度降最小化来减少冷却器表面的污染,但是当冷却器是刮壁式设计时,温度降可能更大。当跨越结晶器冷却器的温度降很低

时,通过冷却器的循环速率必须更大以除去热,诸如当晶体形成时发出的结晶热。在一个实施方案中,使用多于一个冷却器。

[0044] 在实施方案中,将氯化反应器维持在小于25℃并且更优选约15℃至约20℃的温度,并且氯化反应器典型地在比漂白剂结晶器热约15℃-20℃的温度下操作。

[0045] 当冷却器是壳管式冷却器时,管的内径大于约1cm,并且冷却器具有大于约2米/秒的管侧速度。冷却器的确切尺寸和管侧速度取决于所制备的漂白剂的量。用于结晶器的冷却剂可以是在冷却器夹套内沸腾的制冷剂。这种直接冷却设计通过减少所需的机械能和/或电能输入使操作成本最小化。

[0046] 结晶器的沉降固体含量是当允许浆料样品在使浆料温度变化最小化的容器中沉降至少1分钟的时间段时观察到的体积分数。已经观察到大于约70%的沉降固体含量使热交换器、泵或浆料循环线更大可能地堵塞并且引起高的浆料粘度。在小于约20%的沉降固体含量下,发生结晶器的过饱和,并且很可能形成L/D比率大于约10/1的细晶体。它们对产物具有不希望的影响。在此窗口内操作结晶器可以通过将滤液的一部分再循环到结晶器中或通过将结晶器操作温度改变为更接近氯化反应器的操作温度来实现。

[0047] 然后通过除去漂白剂晶体的至少一些来处理离开结晶器的流。在一个实施方案中,除去全部漂白剂晶体。可以使用重力或真空过滤来将流过滤。可替代地,可以使用离心机。真空过滤通常比重力过滤更快。过滤设备或离心机可以是隔热的,从而有助于维持滤液的温度。当使用真空过滤时,通过晶体的空气含有二氧化碳,所述二氧化碳与滤液中存在的过量残余氢氧化钠的至少一些反应并且减小结晶产物的碱度。与二氧化碳的这种反应被认为是不希望的,因为它使产物更不稳定。使与二氧化碳的反应最小化的优选方法是捕获通过过滤器吸入的空气并且将其再循环。例如,向过滤器提供真空的真空泵的出口返回到覆盖过滤器外部的护罩,从而防止额外的环境空气被吸入过滤器。分离出的漂白剂晶体含有小于10%的液体(不包括五水合物晶体中的水)。可替代地,它们含有小于5%的液体(不包括五水合物晶体中的水)。残余的液体漂白剂可以完全或部分地再循环至氯化反应器。如果再循环任何残余漂白剂,则再循环至少约10%。更优选地,将约50%至100%的残余液体再循环至氯化反应器。通过将滤液再循环,减小反应器中次氯酸钠的浓度,从而进一步降低反应器中漂白剂的分解速率并且使得可以实现从氯产生漂白剂的总产率为99%或更大。

[0048] 未再循环的任何滤液典型地作为常规等摩尔漂白剂出售。然而,来自反应器的过量碱度保留在滤液中而不是晶体中,因此必须使反应器中的过量碱度最小化,以便避免产生具有不希望的高碱度(即高于常规漂白剂溶液用户可接受的碱度)的副产物流。

[0049] 当再循环至少一些滤液时,反应器最有利地在约1%至约10%过量碱度的情况下操作,以便使反应器中过氧化的可能性最小化并且在向反应器中添加氯时减少形成的氯酸盐。出乎意料地显示,从含有1%至10%氢氧化钠的液体中结晶次氯酸钠五水合物产生具有与在低过量碱度的情况下制备的漂白剂结晶时相等的纯度和更大稳定性的产物。

[0050] 在一个实施方案中,将分离的漂白剂晶体与水或/或来自先前过滤步骤的滤液合并以形成漂白剂浆料产物。在实施方案中,将分离的漂白剂晶体与水合并以形成漂白剂浆料产物。在另一个实施方案中,将漂白剂晶体与来自先前过滤步骤的滤液合并。

[0051] 在以上过程中,将水任选地添加到所述反应器、所述漂白剂结晶器、所述分离器或其中至少两种的组合中。例如,技术人员应认识到否以及何时需要维持较低的粘度和/或促

进反应。通过添加反应物和任选的水进入过程的水的总量必须等于留在产物流中的水。熟练的操作员通过冲洗滤液的一部分(如上所描述)最佳地维持这种水平衡以产生共产物漂白剂溶液。理想地通过使水的添加最小化并且仅使用大于40wt% NaOH、优选至少50wt% NaOH的苛性钠来使共产物的产生最小化。

晶体

[0052] 可以通过粉碎减小晶体的尺寸。这将提供可以使用在处理常规漂白剂时典型使用的软管、管道和其他设备进行泵送和/或转移的浆料。可以使用本领域中已知的手段来减小晶体尺寸并且特别是其长度,所述手段诸如机械压碎、碾磨、高剪切混合、磨蚀、或其中两种或更多种的组合。进行晶体碾磨以使粘度最小化。

[0053] 在一个实施方案中,五水合物晶体具有低于约5:1的长径比。在另一个实施方案中,所述比率小于约4:1,这有助于确保产生可泵送浆料。在高于约5:1的L/D比率下,浆料的可流动性更低。潜在地,可以鉴定出结晶过程条件,所述结晶过程条件将在无机械步骤的情况下产生这种希望的晶体形状。在一个实施方案中,已经产生晶体或将其处理,以便具有小于4:1的长径比(L/D)。

[0054] 发现较圆的晶体比非圆形晶体更好地流动并且具有更低的粘度。一种制备圆形晶体的方法是使晶体经受高剪切混合,所述高剪切混合破坏晶体的角,使得它们变得更圆。

组合物

[0055] 虽然已发现次氯酸钠五水合物晶体当从含有约1%至约5%过量的氢氧化钠的液体中沉淀时是相对稳定的,但令人惊讶的是,存在另外的稳定性益处,其通过在漂白剂的制备过程中添加不存在的额外碱实现。可以使用其他碱性无机钠盐。合适的碱性无机钠盐的例子包括氢氧化钠、碳酸钠、偏硅酸钠、硅酸钠、磷酸钠、铝酸钠、硼酸钠、或其中两种或更多种的混合物。在一个实施方案中,碱性无机钠盐包含NaOH。在另一个实施方案中,碱性无机钠盐是NaOH。还可以使用KOH或钾盐。因此,本文公开了组合物,其包含固体漂白剂、水、和碱性化合物,所述碱性化合物包括氢氧化钠、碳酸钠、偏硅酸钠、硅酸钠、磷酸钠、铝酸钠、硼酸钠或其中两种或更多种的混合物,其中所述碱性化合物不是在所述固体漂白剂的制备过程中制备的。优选地,所述碱性化合物包括氢氧化钠。

[0056] 已经发现向潮湿的漂白剂饼中添加额外的碱性无机钠盐(诸如氢氧化钠)赋予漂白剂额外的稳定性。在一个实施方案中,添加小于5wt%或小于3wt%或小于2wt%或大于0.5wt%的氢氧化钠。为了清楚起见,添加的碱性钠盐可以是液体、固体或其组合。液体碱性钠盐的例子是50wt%或更高的溶液。在一个实施方案中,所述溶液具有25-65wt%的溶液浓度。在实施方案中,使用至少35wt%碱性钠盐水溶液。在进一步实施方案中,使用至少50wt%。可替代地,使用50wt%碱性钠盐水溶液。诸如固体NaOH的固体碱性钠盐是可商购的。

[0057] 碱性钠盐不是产生漂白剂的反应的一部分。而是,此碱性钠盐在产生漂白剂的反应之外。为了清楚起见,在高度浓缩的漂白剂形成后向其中添加碱性钠盐。但应注意,如果从漂白剂制造过程中回收和/或分离和/或再循环NaOH,则可以将其添加到漂白剂中或者与新鲜碱性钠盐合并并且然后添加到漂白剂中。尽管可以向浓缩的漂白剂中添加大于10%过量的碱性钠盐,但是典型地使用小于10wt%。在一个实施方案中,可以使用小于约5wt%碱性钠盐。在进一步实施方案中,可以使用多于0.5wt%碱性钠盐。在一个实施方案中,不在固

体漂白剂的制备过程中制备的碱(例如氢氧化钠)的浓度是按重量计小于4%。更优选地,碱的浓度小于约3wt%或小于约2.5wt%。仍更优选地,使用约1.5wt%至2.5wt%碱性钠盐。在另一个实施方案中,使用2wt%。在仍进一步实施方案中,将约2wt%的50wt%NaOH水溶液添加到漂白剂中。此产物可以通过添加作为50wt%溶液或作为研磨的固体氢氧化钠(结果基本相同)的氢氧化钠来产生。固体漂白剂组合物进一步包含约1-5wt%NaCl。

[0058] 在图2中,示出了用固体漂白剂进行的储存实验的结果,并且将其与已知的漂白剂溶液分解速率进行比较。对于所有储存实验,将漂白剂在单独的容器中在5℃下储存50至200天的时间段。在每个采样间隔,将容器打开,称重,并且溶解在已知量的去离子水中,然后进行分析,并且然后计算出测量的次氯酸盐含量,对稀释度进行调节。通过以下方式分析次氯酸钠:取得样品并且使其与碘化钾缓冲溶液反应,并且然后用标准化硫代硫酸钠溶液滴定所得混合物的至少一部分。

[0059] 如图1中所示,在一个实施方案中,此方法的基本流如下:

[0060] 将苛性钠(NaOH,优选50%或更大的浓度)进料到高强度漂白剂反应器(氯化器)中。(流1)

[0061] 还将氯(湿气或干液)进料到氯化器中(流2)。氯和NaOH反应形成NaCl和NaOCl。如上所描述,此反应是放热的,并且反应器中的温度也如上所描述。随着反应的进行,典型地在沉降区中NaCl开始沉淀出来。沉淀的NaCl和NaOCl水溶液的混合物离开反应器(流3)并且进入离心机,其中除去固体NaCl(流4)。如果需要,可以调节此材料的温度以促进NaCl的除去。将离开离心机的NaOCl水溶液的一些(如果不是全部的话)再循环至氯化器(流5),同时分离出固体NaCl。尽管图1中未示出,但是可以处理NaOCl水溶液以调节其温度。典型地,将NaOCl水溶液冷却,然后再循环至氯化器。

[0062] 随着反应的进行,将材料取出,冷却并且再循环至氯化器(流6)。优选地,将反应器保持在接近恒定的温度,如上所描述。

[0063] 随着强漂白剂的形成,它离开氯化器(流7)并且进入精整水力旋流器,其中从强漂白剂中除去另外的固体。含有另外的固体的材料典型地离开水力旋流器的底部并且再循环至氯化器(流8)。如果希望,将离开水力旋流器底部的材料的一些或全部丢弃。如果反应器是以提供充分分离氯化钠的方式设计的,则精整水力旋流器的使用是任选的。如果不使用精整水力旋流器,则离开反应器的流(流7)去往结晶器。尽管图1中未示出,但是可以在进入结晶器之前将离开反应器的流(流7)冷却或部分冷却。如果不使用精整水力旋流器,则没有流将进入其中并且没有流可以再循环到其中。

[0064] 离开水力旋流器顶部的材料(流9)进入结晶器,其中形成NaOCl五水合物晶体。然后将晶体在粉碎设备(例如浸软器(macerator)或其他装置中粉碎,以便减小晶体的尺寸。将离开浸软器的液体和任选的一些固体(流10)冷却并且再循环至结晶器中(流11)。然后将粉碎的晶体送至过滤装置,诸如真空过滤装置(流12)。然后分离出希望的NaOCl五水合物(流13)。可以将残余的弱漂白剂再循环至氯化器(流14)、结晶器(流15)或其组合。另外,可以冲洗其中的全部或一些(流16)。

[0065] 可以将弱漂白剂的至少一些进行温度调节,加热或冷却,取决于将其送往何处。

[0066] 如果需要或希望,可以在以下一个或多个位置中将水进料到过程中。可以在氯化器之前将其添加到反应器循环和冷却回路中;结晶器;它可以用作真空过滤装置中的洗涤

液;它可以作为用于离心机的洗涤液;和/或作为用于在过程结束时分离出的漂白剂产物的稀释剂。当添加水时,它应不含将催化或加速漂白剂分解的任何化合物。例如,优选从水中排除钴和/或镍。

最佳地,在这些位置中的任何一个处不向过程中添加水。

[0067] 如图1中所示,可以将各种流再循环至氯化器或过程的其他部分。典型地,将流再循环至反应器或过程的其他部分会减少成本并且是环境友好的。

[0068] 通过本文公开的方法生产的含有漂白剂的组合物可以作为可泵送糊料或浆液进行装载和卸载,或者可替代地,将它们处理为具有至少0.9gms/cc的堆积密度的固体。浆料可以含有大于25wt%的次氯酸钠,并且固体形式可以具有高达45wt%的浓度,使得运输重量和体积大约等于或小于通过50%氢氧化钠和氯的反应常规产生的等效漂白剂。

[0069] 本文公开的浆料在5℃下至少200天的时间段内是稳定的,而不损失其所含次氯酸盐值的大于5%。并且在5℃的温度下储存之后,通过漂白剂的分解形成的氯酸盐低于在5℃下储存的含有15%次氯酸钠的常规漂白剂中所含的氯酸盐的量。并且可以将浆料和固体稀释以产生作为工业或商业漂白剂产品实际使用的所有浓度的漂白剂。此外,这些稀释的组合物可以获得为具有商业上希望的水平的总碱度和过量氢氧化钠两者以及希望地低水平的氯酸钠。

[0070] 通过本文公开的方法产生的固体形式的漂白剂在储存时不形成硬饼,并且可以用施加于包装外部的小于约10磅/线性英寸的力打碎。此外,产物中所含的液体在储存时不与固体分离,因此产物保持均质。在一些实施方案中,固体漂白剂的氯酸盐含量小于约500ppm。

[0071] 本文公开的方法可以在使用盐和电生产氯和苛性钠的位置大规模运行。并且与其他较低浓缩的漂白剂溶液相比,所得固体漂白剂可以以更低的运送成本运输更长的距离。以高产率从氯和苛性钠两者生产固体漂白剂。它可以作为浓缩的漂白剂溶液出售,但是副产物占在反应中产生的总次氯酸钠的小于约10%。

[0072] 本文公开的方法可以连续操作,这会显著增加专用于此目的的设备的利用。并且所述方法可以一次运行至少若干小时而不污染所使用的线和热交换器。并且尽管所述方法利用电力,例如用于泵送、粉碎和制冷,但是这种使用被最小化。本文公开的方法的副产物可以作为浓缩的漂白剂溶液出售。这些副产物典型地占所生产的总次氯酸钠的小于约10%。

定义

[0073] 当介绍本文描述的实施方案的要素时,冠词“一个”和“一种”和“该”和“所述”旨在意指存在一个或多个要素。术语“包含”和“包括”和“具有”旨在是包含性的并且意指可以存在除所列要素之外的另外的要素。

实施例

[0074] 以下实施例说明了本发明的各种实施方案。

实施例1:

[0075] 在实施例1中,通过从含有3.5%氢氧化钠的漂白剂溶液中冷却结晶来制备漂白剂,其初始强度为43.5wt%。将此固体漂白剂的一部分在高剪切混合装置中与一定量的50wt%氢氧化钠溶液混合,使得产物含有按重量计2%氢氧化钠,并且次氯酸钠含量减少至

按重量计42%。发现此材料具有非常一致的分析,并且以其原始浓度41.90%的0.027%/天的平均速率损失强度。通过来自一周至少一次对漂白剂进行分析总共200天的数据点的线性回归测量分解速率。通过溶解整个储存的漂白剂样品并且使用如在漂白剂领域中通常实践的碘化钾/硫代硫酸钠滴定方法进行分析。

实施例2:

[0076] 在实施例2中,使用与实施例1相同的起始材料进行漂白剂的制备,不同之处在于添加固体99%氢氧化钠以实现与实施例1相同的2%添加的氢氧化钠含量,但是次氯酸钠稀释度略低。在此实施例中产生的产物具有一致的分析,并且以其原始浓度42.87wt%的0.034%/天的平均速率损失强度。

实施例3:

[0077] 在实施例3中,以与实施例1相同的方式制备漂白剂,不同之处在于不向漂白剂晶体中添加另外的氢氧化钠。在储存期间对漂白剂样品的分析显示出高度可变性以及其原始浓度43.5%的0.19%/天的平均分解速率。因此,未添加碱的材料具有比实施例1高7.0倍并且比实施例2高5.6倍的分解速率。

实施例4:

[0078] 在实施例4中,如实施例1中那样制备漂白剂,不同之处在于添加4%氢氧化钠。分解速率测量为其原始浓度40.57%的0.055%/天。

实施例5:

[0079] 在实施例5中,如实施例2中那样制备漂白剂产物,不同之处在于添加按重量计4%的固体氢氧化钠。分解速率测量为其原始浓度41.59%的0.092%/天。

实施例6:

[0080] 使用本文公开的方法制造的三批漂白剂产物的代表性数据。水含量从样品10增加到样品12。

样品编号	NaOCl wt% (饼)	ClO ₃ -ppm (饼)	ClO ₃ /NaOCl比率
10	44.32	241.1	5.4
11	44.07	292.1	6.6
12	43.91	323.4	7.4

[0081] 上表中的数据表明,具有较高水分含量的样品倾向于具有较高的氯酸盐浓度,这增加了氯酸盐与次氯酸盐的比率。

[0082] 以上所有实施例均显示,当与没有添加额外漂白剂的漂白剂相比时,向浓缩漂白剂中添加额外的碱提供了具有改进的稳定性的漂白剂材料。从另一个角度说,含有额外氢氧化钠的漂白剂组合物的分解速率小于不含任何添加的氢氧化钠的漂白剂组合物的分解速率。

[0083] 在5℃下储存的起始浓度为按重量计22%次氯酸钠的具有现有技术中已知的低盐含量的漂白剂溶液(是比以上实施例中的漂白剂显著更低浓缩的)的稳定性已知损失其初始强度的约0.08%/天。同样通过参考,在5℃下储存的起始浓度为16%的在不沉淀氯化钠的情况下产生的漂白剂溶液(即等摩尔漂白剂溶液)已知损失其初始强度的大约0.092%/天。

反例1:通过质量平衡建模的第一单程过程

[0084] 在其中产生漂白剂并且使盐结晶的反应器中,将氯气和大约35.5%的稀释氢氧化钠进料并且反应以在25℃下产生含有28.4%次氯酸钠、0.4%氯酸钠和7.8%氯化钠的漂白剂溶液。盐在此反应器中沉淀,并且通过过滤将其除去。通过此方法除去的盐饼含有在固体中夹带的按重量计大约30%的反应器液体。将过滤的反应器溶液进料至冷却结晶步骤,其中获得0℃的最终温度并且产生次氯酸钠五水合物晶体。然后将沉淀的晶体滤出到含有9%母液的固体漂白剂产物中,并且按次氯酸钠计的总次氯酸盐浓度为43wt%。剩余的母液含有17.1%次氯酸钠和13.1%氯化钠以及0.67%氯酸钠。此液体可以稀释至标准的12%或15%溶液,并且具有与等摩尔漂白剂的次氯酸盐与氯化物的比率类似的次氯酸盐与氯化物的比率。在此实施例中,固体漂白剂产物的基于氯的总产率是57.9%,并且基于氯的总漂白剂产率是90.5%。溶液漂白剂副产物的组成含有超过饮用水应用所希望的浓度的氯酸钠。

反例2:通过质量平衡建模的第二单程过程

[0085] 在其中产生漂白剂并且使盐结晶的反应器中,将氯气和大约36.5%的稀释氢氧化钠进料并且反应以在25℃下产生含有28.4%次氯酸钠、0.4%氯酸钠和7.8%氯化钠的漂白剂溶液。盐在此反应器中沉淀,并且通过过滤将其除去。通过此方法除去的盐饼含有在固体中夹带的按重量计大约30%的反应器液体。将过滤的反应器溶液进料至冷却结晶步骤,其中获得-5℃的最终温度并且产生次氯酸钠五水合物晶体。然后将沉淀的晶体滤出到含有9%母液的固体漂白剂产物中,并且按次氯酸钠计的总次氯酸盐浓度为43wt%。剩余的母液含有14.4%次氯酸钠和14.1%氯化钠以及0.72%氯酸钠。此液体不能稀释至标准的12%或15%溶液,因为次氯酸盐与氯化物的比率低于标准等摩尔漂白剂的次氯酸盐与氯化物的比率。在此实施例中,固体漂白剂产物的基于氯的总产率是62.5%,但总漂白剂产率也是62.5%,因为共产物流不是商业上有用的。

[0086] 已经详细描述了本发明,将显而易见的是,在不脱离所附权利要求书所限定的本发明范围的情况下,修改和变化是可能的。

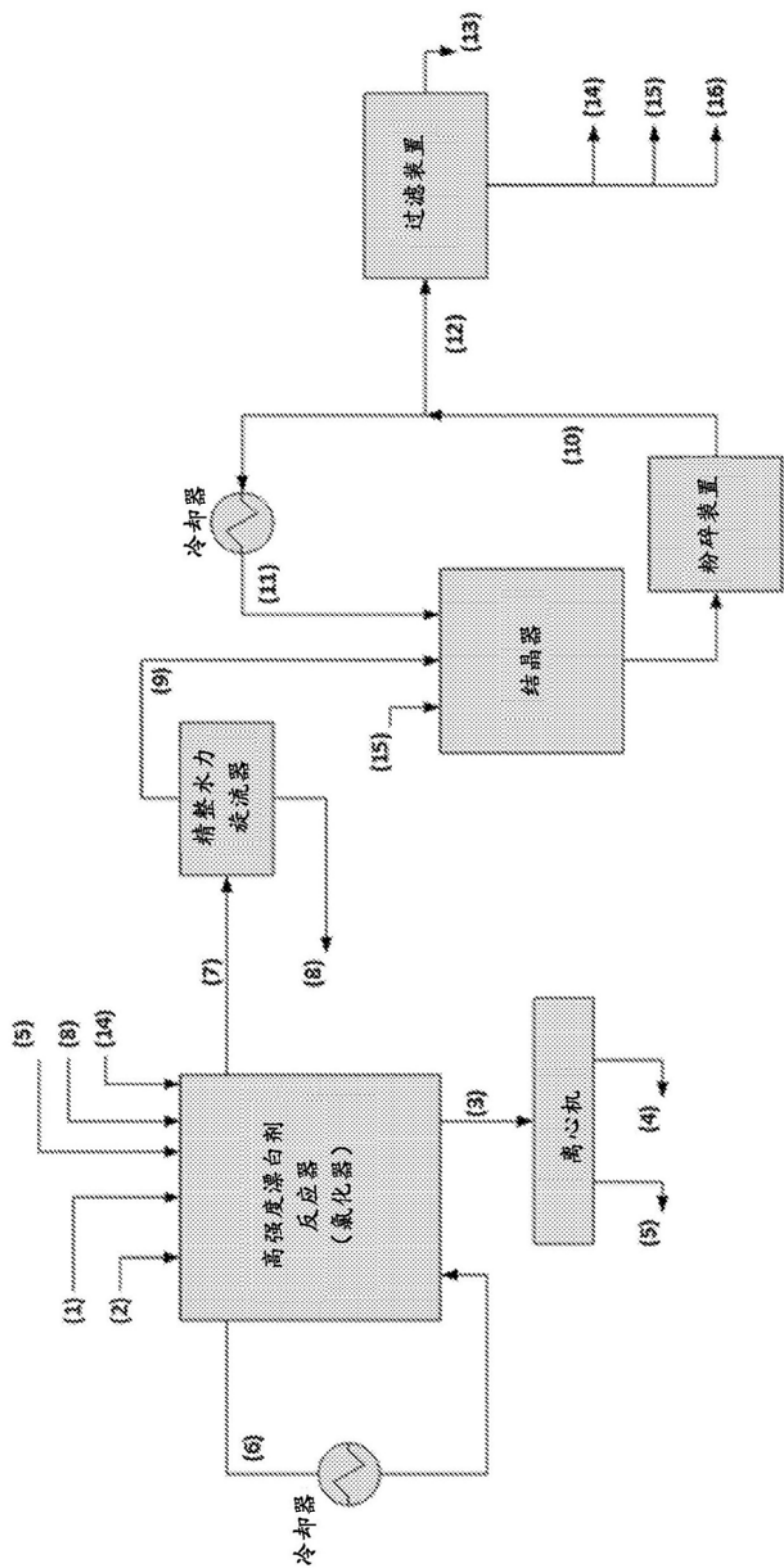


图1

在添加苛性碱的情况下固体漂白剂在5 °C下的稳定性

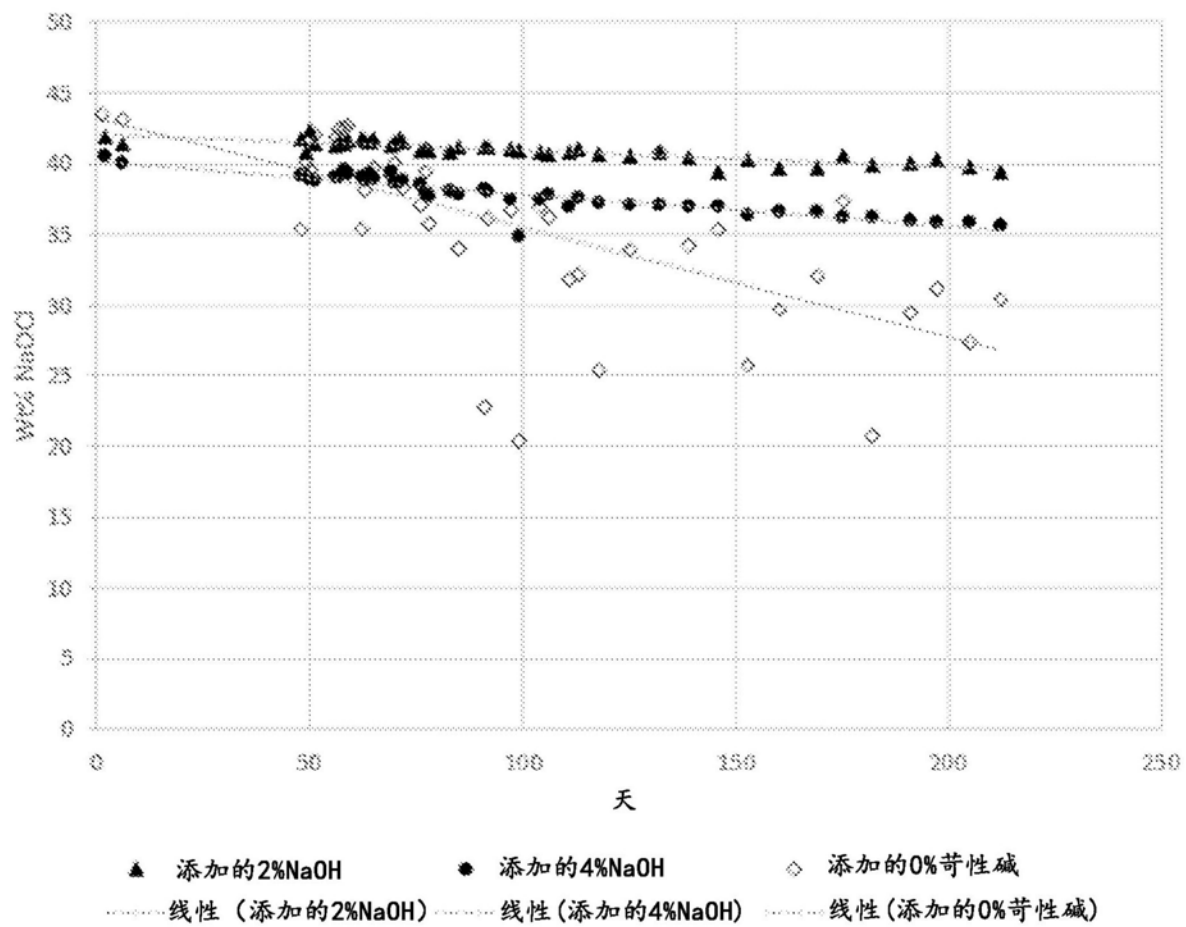


图2

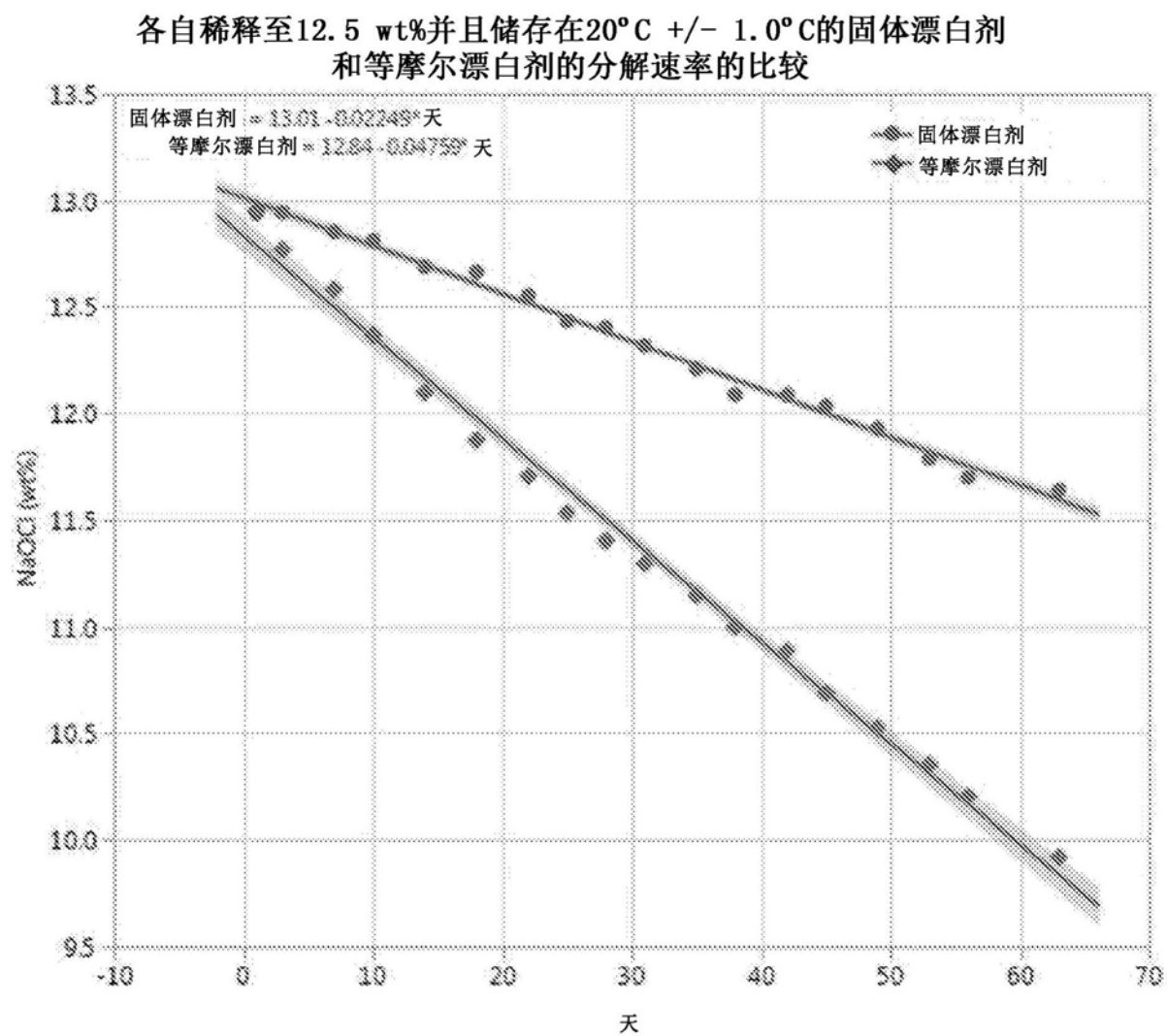


图3

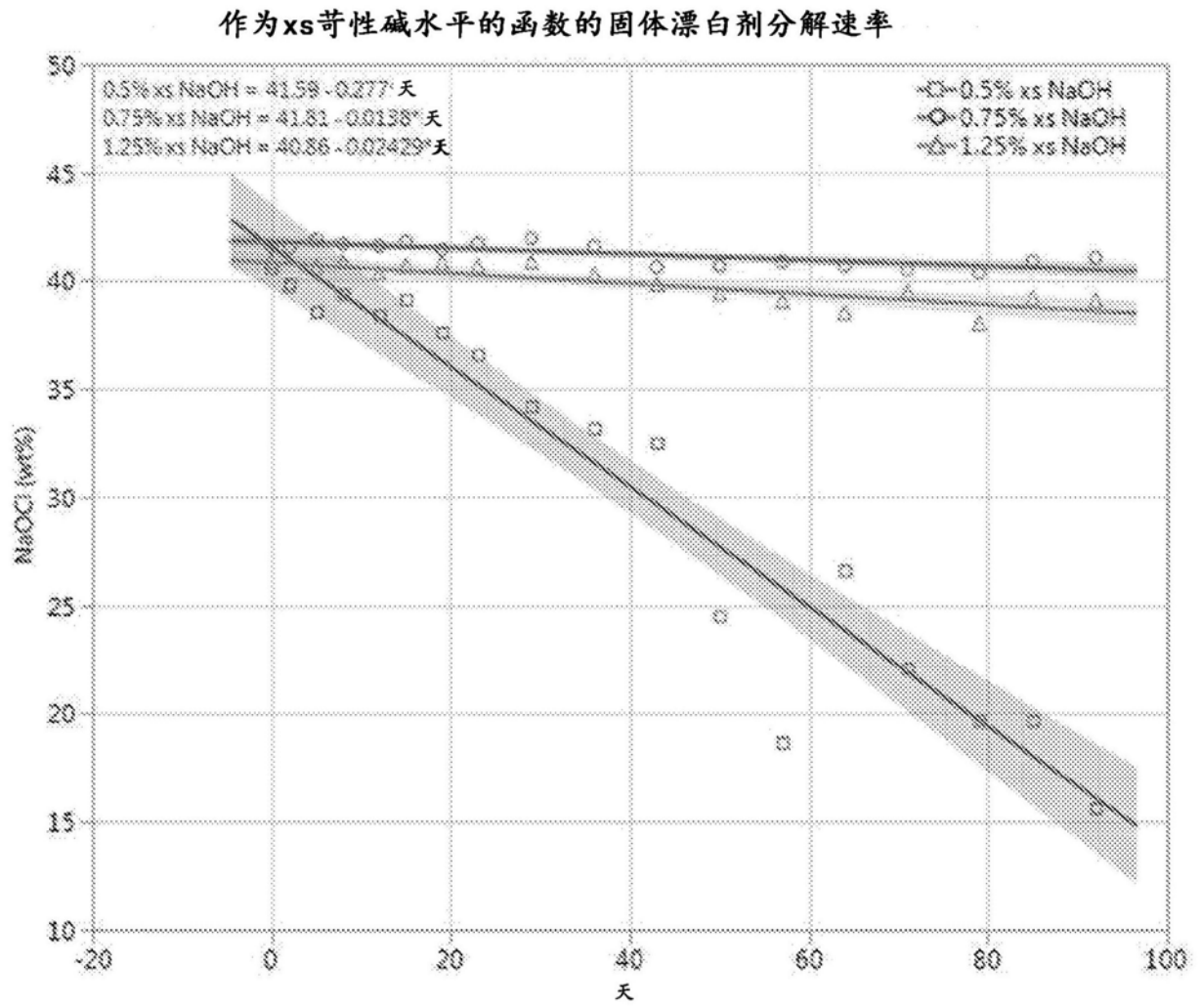


图4