



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101443274 B

(45) 授权公告日 2013.05.01

(21) 申请号 200780017519.9

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2007.05.14

C01F 7/02 (2006.01)

C01F 7/04 (2006.01)

(30) 优先权数据

11/434,490 2006.05.15 US

(56) 对比文件

US 6168767 B1, 2001.01.02, 说明书第2栏第3段-第6栏第7段.

US 6293973 B1, 2001.09.25, 说明书第2栏第65行-第4栏第2行.

(85) PCT申请进入国家阶段日

2008.11.14

US 4737352 A, 1988.04.12, 说明书第2栏第25行-第3栏第65行.

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2007/068848 2007.05.14

(87) PCT申请的公布数据

W02007/134276 EN 2007.11.22

审查员 魏静

(73) 专利权人 纳尔科公司

地址 美国伊利诺斯

(72) 发明人 刘建军 詹姆士·A·康特

狄美特·L·库兹涅索夫

大卫·H·斯林克曼

(74) 专利代理机构 北京安信方达知识产权代理

有限公司 11262

代理人 王漪 郑霞

权利要求书2页 说明书14页 附图3页

(54) 发明名称

用于改进氢氧化铝生产的组合物和方法

(57) 摘要

一种用于在拜耳法母液中生产氢氧化铝晶体的改进的方法和组合物,包括添加含有C8-C10脂肪酸、其前体、其盐或其混合物的乳化的结晶调节剂。脂肪酸结晶调节剂的烃基链不含有官能团。所述调节剂在存在溶解所述脂肪酸的烃油的情况下和缺乏溶解所述脂肪酸的烃油的情况下,产生商业上可行的产物。此外,以乳化形式或者作为纯的脂肪酸而制备的所述调节剂,促进大于200 μm的草酸盐聚集体的形成,所述草酸盐聚集体可以以最少的三水合物的损失而容易地筛选出。

1. 一种用于从拜耳法母液中回收氢氧化铝晶体的方法,所述方法包括下列步骤:
制备结晶调节剂,其包括:
C₈至C₁₀脂肪酸、其前体、其盐或其混合物,所述脂肪酸的碳主链不含有官能团,
油载体,其中所述调节剂的油载体含量是在按重量计从60%至99%的范围内,以及
水,
乳化所述结晶调节剂,以及
将所乳化的结晶调节剂添加到所述母液中。
2. 根据权利要求1所述的方法,其中所述调节剂进一步包括乳化剂。
3. 根据权利要求2所述的方法,其中所述调节剂进一步包括pH-调节剂。
4. 根据权利要求2所述的方法,其中油载体与乳化剂的比不超过2。
5. 根据权利要求2所述的方法,其中所述乳化剂以按重量计大于0%至50%范围内的量存在。
6. 根据权利要求1所述的方法,其中所述调节剂的含水量是在按重量计大于0%至85%的范围内。
7. 根据权利要求1所述的方法,其中所述调节剂的含水量是在按重量计从38%至68%的范围内。
8. 根据权利要求2所述的方法,其中所述乳化剂包括非离子型表面活性剂。
9. 一种用于通过将结晶调节剂添加到拜耳法母液中而从所述母液回收氢氧化铝晶体的方法,其中所述结晶调节剂包括:
表面活性剂脂肪酸、其前体、其盐或其混合物,所述脂肪酸具有不含官能团的C₈至C₁₀碳原子的烃基链长度,溶于具有高于200° F的沸点的油载体中,并且在水中乳化,其中所述调节剂的油载体含量是在按重量计从60%至99%的范围内。
10. 一种用于通过将乳化的结晶调节剂添加到拜耳法母液中而从所述母液回收氢氧化铝晶体的方法,所述乳化的结晶调节剂含有C₈至C₁₀脂肪酸添加剂、用于溶解所述脂肪酸的油载体和水,其中所述脂肪酸不含有官能团,其中所述调节剂的油载体含量是在按重量计从60%至99%的范围内。
11. 一种用于通过将乳化的结晶调节剂添加到拜耳法母液中而从所述母液回收氢氧化铝晶体的方法,其中所述乳化的结晶调节剂包括:
 - (a) 表面活性剂脂肪酸、其前体、其盐或其混合物,所述脂肪酸具有C₈至C₁₀碳原子的烃基链长度,所述碳原子不含官能团;
 - (b) 油载体,其具有高于200° F的沸点,所述脂肪酸溶解于其中,其中所述调节剂的油载体含量是在按重量计从60%至99%的范围内;
 - (c) 以按重量计不超过50%的量的乳化剂;
 - (d) pH-调节剂;以及
 - (e) 以按重量计在从0%至85%范围内的量的水。
12. 一种用于从拜耳法母液中回收氢氧化铝晶体的乳化的结晶调节剂,所述调节剂包括:
 - (a) 表面活性剂脂肪酸、其前体、其盐或其混合物,所述脂肪酸具有C₈至C₁₀碳原子的烃基链长度,所述碳原子不含官能团;

(b) 以按重量计在从大于 0% 至 85% 范围内的量的水；

(c) 油载体, 所述脂肪酸溶解在其中, 其中所述调节剂的油载体含量是在按重量计从 60% 至 99% 的范围内; 以及

(d) 以按重量计不超过 50% 的量的乳化剂。

13. 用改进的拜耳法生产的氢氧化铝晶体, 其具有减少产物的细料形成, 同时发生通过权利要求 1 所述的方法生产的氢氧化铝的粒度分布的向上变化。

14. 一种用于从拜耳法母液中回收氢氧化铝晶体的方法, 所述方法包括下列步骤:

制备结晶调节剂, 其包括:

C₈ 至 C₁₀ 脂肪酸、其前体、其盐或其混合物, 所述脂肪酸的碳主链不含有官能团, 油载体, 其中所述调节剂的油载体含量是在按重量计从 60% 至 99% 的范围内, 以及用于乳化所述调节剂的水,

以足以有效并且同时从所述母液中沉淀草酸盐球状物的量将所述结晶调节剂加入到所述母液中, 以及

除去所述草酸盐球状物, 其中所述草酸盐球状物基本上不含有氢氧化铝晶体。

15. 根据权利要求 14 所述的方法, 其中草酸盐球状物沉淀成从 200 μ m 至 700 μ m 的范围的粒度。

16. 根据权利要求 14 所述的方法, 其中所述草酸盐球状物沉淀成大于 300 μ m 的粒度。

17. 一种用于从拜耳法母液中回收氢氧化铝晶体的方法, 所述方法包括以下步骤:

制备结晶调节剂, 其包括:

C₈ 至 C₁₀ 脂肪酸、其前体、其盐或其混合物, 所述脂肪酸的碳主链不含有官能团, 油载体, 其用于溶解所述脂肪酸, 其中所述调节剂的油载体含量是在按重量计从 60% 至 99% 的范围内, 以及

水, 其用于和所述脂肪酸一起乳化,

以足以从所述母液中沉淀出具有至少 200 μ m 范围内的粒度的草酸盐球状物的量将所述结晶调节剂添加到所述母液中, 以及

除去所述草酸盐球状物。

用于改进氢氧化铝生产的组合物和方法

[0001] 相关申请

[0002] 本申请是 2005 年 6 月 23 日提交的美国申请序列号 11/159,467 的部分继续申请, 本文据此要求该申请的优先权并且该申请的公开内容据此通过引用并入本文。

技术领域

[0003] 本发明涉及改进的来自拜耳法的氢氧化铝晶体的生产。具体而言, 本发明涉及用于增加氢氧化铝晶体的粒度而不会过度降低收率的组合物和方法。

[0004] 发明背景

[0005] 通过采用电解还原法氢氧化铝(也称为三水合氧化铝)被用来生产原铝金属(primary aluminum metal)。氢氧化铝通过称为拜耳法的沿用已久的步骤来以工业规模生产。在这个方法中, 包括从工艺溶液(process liquor)中结晶和沉淀所溶解的氢氧化铝的值的步骤, 对于铝值(aluminum value)的经济回收率是关键性的。通过最优化两种有生产意义的参数: 收率和平均粒度, 来实现经济的回收率。

[0006] 增加从拜耳法溶液中回收的氢氧化铝的收率和粒度的努力未能提供有生产意义的产品的最优化。在过去几年中, 随着能量成本的急剧上升, 氢氧化铝的加工者继续寻求用于生产商业上可接受的氢氧化铝产品的最优参数。尽管已努力确定化学添加剂和方法以减少粒度过小的氧化铝颗粒的数量并同时维持过程效率, 然而还没有人在增加从拜耳法溶液中所回收的氧化铝的收率和粒度方面是完全成功的。这些努力尝试的产品包括助滤剂例如促凝剂或絮凝剂, 可任选地含有聚丙烯酸(PAA)、结晶调节剂以及脱水剂。例如, 归属于Nalco的美国专利第4,737,352号(在下文指‘352专利’)公开了一种方法, 其通过在工艺的沉淀期(precipitation phase)期间将分散在油中的表面活性剂的混合物添加到母液(pregnant liquor)中, 来提供小粒度晶体的减少的百分比和较粗的氢氧化铝晶体的收率的增加。

[0007] 此专利的权利要求将表面活性剂限于妥尔脂肪酸(tall fatty acid)。然而, ‘352专利的说明书公开了如具有至少一种饱和的或不饱和的四个碳烷基主链(alkyl backbone)的任何脂肪酸的表面活性剂, 所述碳烷基主链任选地含有至少一个官能团。另外, 此说明书公开了一种一样有优势的官能化的C₈烷基脂肪酸; 没有要求所述脂肪酸的权益, 并且没有通过实际地或建设性地付诸实施来公开或教导这种脂肪酸的优点。此说明书定义了用表面活性剂/油混合物来处理热的腐蚀性的拜耳法绿液的改进的方法。此说明书没有教导、描述或间接地提示脂肪酸的碳链的长度是给予新颖性的因素。含有多于十个碳的脂肪酸链的两种商业的晶体生长调节剂被商业化并且在实例中被称为商品1和商品2, 所述实例举例说明了在改进的氢氧化铝生产中教导脂肪酸链长的创造性步骤。‘352专利公开了一类在油中的脂肪酸, 其产生改进的商品。本文所描述的脂肪酸组合物涉及来自于在此类专利中所描述的那些的给予意想不到的结果的脂肪酸物种。

[0008] 在归属于Ciba Specialty Chemicals Water Treatments Limited的标题为“Production of Alumina(氧化铝的生产)”的美国专利6,168,767(在下文指‘767专

利)中,也公开了从拜耳法溶液回收的氧化铝的收率和粒度的局限性。公开了水溶性的结晶调节剂制剂,其含有聚烷氧基非离子型表面活性剂的第一种组合物,以及含有非聚烷氧基表面活性剂或其前体的第二种组合物。环氧乙烷(EO)单元确定为聚烷氧基非离子型表面活性剂中的制剂的主要组分,优选形成环氧乙烷-环氧丙烷嵌段共聚物的环氧乙烷和环氧丙烷(PO)单元。‘767专利公开了含有“基本上无矿物油或硅油”的组合物,并且正式强调了“结晶调节剂的优点...是它们不需要油的存在。”(例如参见第2栏,21-25行;第4栏,25-35行;第5栏,21-33行)。当与现今在大多数拜耳加工厂中的大多数结晶调节剂制剂中所使用的表面活性剂/油混合物相比时,这些组分的成本效益和它们的可接受性(acceptance)仍然是有问题的。

[0009] 母液中草酸盐的存在也在氧化铝回收中影响粒度和产物收率参数。草酸盐是污染物,其可以充当产生过多小的氢氧化铝晶体的晶种位点(seedsite),因而降低了平均粒度。此外,企图除去草酸盐杂质的筛选方法也会除去氧化铝,因而降低了产物收率。在任何回收方法中都必须考虑这些现象。

[0010] 尽管在世界范围内努力通过持续和向前发展拜耳法来满足需求,然而对于改进的氧化铝产品的工业需求仍未实现。

[0011] 发明概述

[0012] 为了满足上文说明的长期未满足的但未解决的需求,已开发了用于在拜耳法中获得具有增加的粒度和收率的氢氧化铝晶体的方法和组合物。通过添加乳化的 C_8 - C_{10} 脂肪酸、其前体、其盐或其混合物来实现这种结果,所述脂肪酸碳主链不含有官能团。依赖工艺系统的参数,在于水中被乳化之前,将 C_8 - C_{10} 结晶调节剂溶于油载体中。

[0013] 因而,本文所描述和教导的组合物包括作为活性成分的表面活性剂脂肪酸、其前体、其盐或其混合物,它们具有 C_8 至 C_{10} 的饱和的或不饱和的、支链的或无支链的碳原子的烷基链(alkyl chain)长度,不含官能团的所述碳原子溶解在油载体中,所述油载体具有高于盛行的水合氧化铝结晶的温度的沸点。依照本文所描述的方法来乳化这种脂肪酸/油混合物并且随后将其加入到拜耳法溶液中。

[0014] 所描述和教导的第二种组合物包括作为活性成分的表面活性剂脂肪酸、其前体、其盐或其混合物,它们具有 C_8 至 C_{10} 的饱和的或不饱和的、支链的或无支链的碳原子的烷基链(alkyl chain)长度,所述碳原子不含官能团。依照本文所描述的方法来乳化这种脂肪酸并且将其加入到溶液中。

[0015] 以有效地改变氢氧化铝晶体的粒度分布以致所得到的晶体具有产物细料的减少形成而不会造成氢氧化铝的总产物收率的实质的减少的量将适当的结晶调节剂组合物并入本方法中。

[0016] 本发明提供了一种用于从拜耳法母液中回收氢氧化铝晶体的方法,所述方法包括下列步骤:

[0017] 制备结晶调节剂,其包括:

[0018] C_8 至 C_{10} 脂肪酸、其前体、其盐或其混合物,所述脂肪酸的碳主链不含有官能团,

[0019] 任选地,油载体,以及

[0020] 水,

[0021] 乳化所述结晶调节剂,以及

- [0022] 将所乳化的结晶调节剂添加到所述母液中。
- [0023] 在实施方案中,所述方法中所述调节剂进一步包括乳化剂。
- [0024] 在进一步实施方案中,所述方法中所述调节剂进一步包括 pH- 调节剂。
- [0025] 在进一步实施方案中,所述方法中油载体与乳化剂的比不超过 2。
- [0026] 在进一步实施方案中,所述方法中所述乳化剂以按重量计大于 0% 至约 50% 范围内的量存在。
- [0027] 在进一步实施方案中,所述方法中所述乳化剂包括非离子型表面活性剂。在更进一步实施方案中,所述非离子型表面活性剂包括具有约 1000 分子量的乙氧基化丙氧基化 C4-C18 醇。
- [0028] 在实施方案中,所述方法中所述调节剂的含水量是在按重量计大于 0% 至约 85% 的范围内。
- [0029] 在实施方案中,所述方法中所述调节剂的含水量是在按重量计从约 38% 至约 68% 的范围内。
- [0030] 在实施方案中,所述方法中所述调节剂的油载体含量是在按重量计从约 60% 至约 99% 的范围内。
- [0031] 本发明提供了一种用于从拜耳法母液中回收氢氧化铝晶体的方法,所述方法包括下列步骤:
- [0032] 制备结晶调节剂,其包括:
- [0033] C₈ 至 C₁₀ 脂肪酸、其前体、其盐或其混合物,所述脂肪酸的碳主链不含有官能团,以及水,
- [0034] 乳化所述结晶调节剂,以及
- [0035] 将所乳化的结晶调节剂添加到所述母液中。
- [0036] 在实施方案中,所述方法中所述结晶调节剂进一步包括油载体。
- [0037] 本发明提供了一种用于通过将结晶调节剂添加到拜耳法母液中而从所述母液回收氢氧化铝晶体的方法,其中所述结晶调节剂包括以下两者中之一:(a) 表面活性剂脂肪酸、其前体、其盐或其混合物,所述脂肪酸具有不含官能团的 C₈ 至 C₁₀ 碳原子的烃基链长度,溶于具有高于约 200° F 的沸点的油中,并且在水中乳化;或者 (b) 表面活性剂脂肪酸、其前体、其盐或其混合物,所述脂肪酸具有 C₈ 至 C₁₀ 碳原子的烃基链长度,所述碳原子不含官能团,并且在水中乳化。
- [0038] 本发明提供了一种用于通过将乳化的结晶调节剂添加到拜耳法母液中而从所述母液回收氢氧化铝晶体的方法,所述乳化的结晶调节剂含有 C₈ 至 C₁₀ 脂肪酸添加剂和水,其中所述脂肪酸不含有官能团;任选地其中所述调节剂进一步包括用于溶解所述脂肪酸的油载体。
- [0039] 本发明提供了一种用于通过将乳化的结晶调节剂添加到拜耳法母液中而从所述母液回收氢氧化铝晶体的方法,所述乳化的结晶调节剂含有 C₈ 至 C₁₀ 脂肪酸添加剂和水,其中所述脂肪酸不含有官能团。在实施方案中,所述方法中所述调节剂进一步包括用于溶解所述脂肪酸的油载体。
- [0040] 本发明提供了一种用于通过将乳化的结晶调节剂添加到拜耳法母液中而从所述母液回收氢氧化铝晶体的方法,其中所述乳化的结晶调节剂包括:(a) 表面活性剂脂肪酸、

其前体、其盐或其混合物,所述脂肪酸具有 C₈ 至 C₁₀ 碳原子的烃基链长度,所述碳原子不含官能团;(b) 油,其具有高于约 200° F 的沸点,所述脂肪酸溶解于其中;(c) 以按重量计不超过约 50% 的量的乳化剂;(d) pH- 调节剂;以及 (e) 以按重量计在从 0% 至约 85% 范围内的量的水。

[0041] 本发明提供了一种用于从拜耳法母液中回收氢氧化铝晶体的乳化的结晶调节剂,所述调节剂包括:(a) 表面活性剂脂肪酸、其前体、其盐或其混合物,所述脂肪酸具有 C₈ 至 C₁₀ 碳原子的烃基链长度,所述碳原子不含官能团;以及 (b) 以按重量计在从大于 0% 至约 85% 范围内的量的水。

[0042] 在实施方案中,所述乳化的结晶调节剂进一步包括:油,其含有溶解在其中的所述脂肪酸;以及以按重量计不超过 50% 的量的乳化剂。

[0043] 本发明提供了用改进的拜耳法生产的氢氧化铝晶体,其具有减少产物的细料形成,同时发生通过权利要求 4 所述的方法生产的氢氧化铝的粒度分布的向上变化。

[0044] 本发明提供了一种用于从拜耳法母液中回收氢氧化铝晶体的方法,其包括下列步骤:

[0045] 制备结晶调节剂,其包括:

[0046] C₈ 至 C₁₀ 脂肪酸、其前体、其盐或其混合物,所述脂肪酸的碳主链不含有官能团,

[0047] 任选地,油载体,以及

[0048] 任选地,用于乳化所述调节剂的水,

[0049] 以足以有效并且同时从所述母液中沉淀草酸盐球状物的量将所述结晶调节剂加入到所述母液中,以及

[0050] 除去所述草酸盐球状物,其中所述草酸盐球状物基本上不含有氢氧化铝晶体。

[0051] 在实施方案中,所述方法中草酸盐球状物沉淀成从约 200 μ m 至约 700 μ m 的范围的粒度。

[0052] 在实施方案中,所述方法中所述草酸盐球状物沉淀成大于约 300 μ m 的粒度。

[0053] 本发明提供了一种用于从拜耳法母液中回收氢氧化铝晶体的方法,其包括下列步骤:

[0054] 制备结晶调节剂,其包括:

[0055] C₈ 至 C₁₀ 脂肪酸、其前体、其盐或其混合物,所述脂肪酸的碳主链不含有官能团,

[0056] 以足以有效并且同时从所述母液中沉淀草酸盐球状物的量将所述结晶调节剂加入到所述母液中,以及

[0057] 除去所述草酸盐球状物,其中所述草酸盐球状物基本上不含有氢氧化铝晶体。

[0058] 在实施方案中,所述方法中所述结晶调节剂进一步包括油载体。

[0059] 在实施方案中,所述方法中所述结晶调节剂进一步包括用于乳化所述调节剂的水。

[0060] 在实施方案中,所述方法中所述结晶调节剂进一步包括油载体,以及用于乳化所述调节剂的水。

[0061] 本发明提供了一种用于从拜耳法母液中回收氢氧化铝晶体的方法,所述方法包括以下步骤:

[0062] 制备结晶调节剂,其包括:

- [0063] C₈ 至 C₁₀ 脂肪酸、其前体、其盐或其混合物,所述脂肪酸的碳主链不含有官能团,
- [0064] 任选地,油载体,其用于溶解所述脂肪酸,以及
- [0065] 水,其用于和所述脂肪酸一起乳化,
- [0066] 以足以从所述母液中沉淀出具有至少 200 μ m 范围内的粒度的草酸盐球状物的量将所述结晶调节剂添加到所述母液中,以及
- [0067] 除去所述草酸盐球状物。
- [0068] 本发明提供了一种用于从拜耳法母液中回收氢氧化铝晶体的方法,所述方法包括以下步骤:
- [0069] 制备结晶调节剂,其包括:
- [0070] C₈ 至 C₁₀ 脂肪酸、其前体、其盐或其混合物,所述脂肪酸的碳主链不含有官能团,以及
- [0071] 水,其用于和所述脂肪酸一起乳化,
- [0072] 以足以从所述母液中沉淀出具有至少 200 μ m 范围内的粒度的草酸盐球状物的量将所述结晶调节剂添加到所述母液中,以及
- [0073] 除去所述草酸盐球状物。
- [0074] 在实施方案中,所述方法中所述结晶调节剂进一步包括油载体,所述油载体用于溶解所述脂肪酸。
- [0075] 附图简述
- [0076] 图 1 是来自于没有结晶调节剂的情况下产生的空白试验的铝晶体的分别在 100x 和 5000x 下获取的一对扫描电镜 (SEM) 显微照片。
- [0077] 图 2 是来自于使用 12mg/m² 商品化的调节剂的试验的铝晶体的分别在 100x 和 500x 下获取的一对 SEM 显微照片。
- [0078] 图 3 是来自于使用 12mg/m² 本发明的 C8-C10 脂肪酸调节剂的试验的铝晶体的分别在 100x 和 500x 下获取的一对 SEM 显微照片。
- [0079] 发明详述
- [0080] 尽管本发明容许有许多不同形式的实施方式,但是本公开的内容将详细描述本发明的优选的实施方式,在这个条件下本发明公开内容将被认为是本发明的原理的范例且并非用于将本发明的宽范围限定于所说明的实施方式。
- [0081] 下述内容是应用于当贯穿本说明书使用时的相关术语的定义。
- [0082] 约:这个术语用来修饰数值,而且应解释为等于指定数字或在指定数字的 2 个整数内的数值。
- [0083] 商品 1 和商品 2:描述了具有大于十个碳的脂肪酸链的商品化的晶体生长调节剂 (CGM),如上面所引用的 '352 专利的实施例中所确定和使用的。
- [0084] 结晶调节剂组合物:用于产生含有 C8-C10 脂肪酸的所述添加剂的原料的明细表、说明和指定比例。
- [0085] 具有 C₈-C₁₀ 碳原子的烃基链 (alkyl chain) 长度的脂肪酸:描述了可从 Proctor and Gamble 得到的产品 C-810L。它几乎是无色的、带有轻微浅黄色的澄清液体。它具有 154g/mol 的平均分子量和下述脂肪酸链长度的近似成分 (approximate composition): C₆ < 6%、C₈53-60%、C₁₀34-42% 以及 C₁₂ < 2%。碳链可以是饱和的或不饱和的、支链的或无

支链的,并且不含有官能团。许多其他商业的脂肪酸产品为本领域技术人员所知并将适当地用于本发明。

[0086] 油载体:包括可以选自例如石蜡油、环烷油或燃料油的脂肪族的或芳香族的化合物的疏水性液体。包括从生产烷醇(alkyl alcohol)中残留的残渣或残余废料的油载体也是合适的。这些材料通常包括氢甲酰化反应物(烯烃)、终产物(醇)、和醚以及酯副产物的混合物。适合作为油载体的材料可以以纯的形式或任何比例的混合物来使用。

[0087] 重氧馏分(Heavy oxo fraction)(HOF):是对本发明有用的溶剂。HOF 主要包括从生产烷醇中残留的残余废料。高沸点的烷醇底沉积物包括在此类中,并且含有氢甲酰化反应物(烯烃)、终产物(醇)、和醚以及酯副产物的混合物。

[0088] 重量百分比:100 克组合物或混合物内的一种试剂的总重量分数。另一组分的相应分数是 100 减去后者。

[0089] 不含有官能团的附着物:具有氢和碳的任何长度的任何烷基链(alkyl chain),且只有氢和碳是组成该链的原子。

[0090] 热的拜耳法溶液:具有高于 100g/LNa₂CO₃ 的游离碱度水平和高于室温或 25°C 的温度的拜耳法内的任何溶液。

[0091] 废液:描述了拜耳法中在最终分类阶段之后返回消化的拜耳液。

[0092] 超过对照分位数粒度的增加的百分比(%):粒度分布通常由三种分位数:d(0.1)、d(0.5)和 d(0.9) 来给出。因此,总颗粒体积(或质量)的 10%、50%和 90%分别小于表中所给定的粒度。超过对照分位数粒度的增加的百分比(%)以各自的分位数粒度除以对照分位数粒度表示,是所加入的添加剂和对照之间的差值。

[0093] 有效量:有效量被认为是当相比于未给剂量的对照样品时提供在一种或所有三种分位数方面的增加的任何添加剂的任何剂量。

[0094] 增加的产物收率:描述了在沉淀运行结束时获得在沉淀容器内较高的氢氧化铝固体含量的时候。这通常由对于相应容器的、较低的氢氧化铝液体的浓度来指示。

[0095] 工艺溶液

[0096] 实施例采用用于氢氧化铝沉淀的母液(料),其是在拜耳法中除去赤泥后所获得的热腐蚀性溶液。无需理解全部的拜耳法,就可以理解本发明的概念:C₈-C₁₀ 脂肪酸在存在或缺乏油载体的情况下,在水中乳化。赤泥分离后的绿液是热的腐蚀性滤液,商业生产的绿液含有以溶解的铝酸钠计的铝值。将这种溶液和再循环的细颗粒三水合氧化铝晶种装入适当的沉淀池或一系列连接的池中。在这里,在搅拌下冷却装入料以施压于内含物,引起氢氧化铝晶体沉淀在构成了生长位点的晶种上。

[0097] 不需要完全消除细颗粒材料(例如约 325 目或更小)。在沉淀之后,需要残留的晶种源用于再循环以在连续过程中用于下一代的重复生长。

[0098] 简单地说,沉淀过程包括成核作用,然后是(a)最初的晶体生长以及(b)这些晶体聚集成粗的或砂粒样的氢氧化铝颗粒,其随后将被干燥并通常被煅烧以获得作为有价值的商品的 Al₂O₃。

[0099] 脂肪酸/油载体的表征

[0100] 示例性的 C₈-C₁₀ 脂肪酸是可从 Proctor and Gamble 得到的产品 C-810L,其以 150g/L 的浓度分散在商业上可得到的石蜡烃油(paraffinic hydrocarbon oil)ESCAID

110 中。如归属于 Nalco 的美国专利第 4,737,352 号中所描述的,其中首次描述了一般的妥尔油脂肪酸 / 油制剂,该发明实际上不受包括有专利权的工艺参数的不同的有专利权的沉淀技术的影响。这是非常重要的,因为它确立了:不考虑在沉淀池内所保持的有专利权的工艺参数,本发明实践上仅需要混合和在线注入组成处理的乳剂。乳剂的组分是 (A) C_8-C_{10} 脂肪酸连同 (B) 用于脂肪酸的油载体,以及 (C) 按重量计差不多 85% 的水。油仅需要是作为表面活性剂的溶剂,并具有确实高于正在经历沉淀的热的拜耳绿液的温度的沸点。有利的是,脂肪酸可以含有至少一种不含任何官能团的八个碳的主链,所述官能团通常修饰这些化合物。

[0101] 由于 C_8-C_{10} 是可溶于油的,选择哪种油的唯一的限制是油具有高于约 $200^{\circ}F$ 的沸点。油载体可以是选自石蜡系列的一种,其可以是芳香油(例如环烷油)或其可以是这些物质的任何混合物。例如, C_8-C_{10} 未改性的脂肪酸在作为油载体的低芳香油或石蜡油中的乳剂(以重量比约 15 : 85),在水中乳化且具有从约 1ppm 至约 50ppm 的剂量。

[0102] 在下述实施例中进行的试验证明了通过采用所教导和描述的方法和组合物获得的改进的商品。用于评估 C_8-C_{10} 脂肪酸效力的标准预处理、比较的预处理和试验如下:

[0103] 沉淀试验:添加剂评估

[0104] 所有的沉淀试验都在 Intronics 温控水浴器中以 10rpm 颠倒旋转的 250-mL Nalgene® 瓶中进行。为了改善的精密度,将具有 1.30kg/L ($\sim 72^{\circ}C$) 密度的母液按重量计 (200mL = 260.0g) 加入到瓶中。相对于晶种的总表面积,用微量注射器将添加剂 (mg/m^2) 加入到适当的瓶的盖上,并且然后将瓶放置在旋转水浴器中,在 $72^{\circ}C$ 平衡 (20 分钟)。平衡后,将瓶取出,迅速加入所需量的晶种 (50g/L, 基于溶液体积),并且立即返回水浴器。将水浴器温度设置到 $72^{\circ}C$ 。使瓶旋转过夜,持续 15 小时。

[0105] 15 小时完成后,将瓶取出,并且对于每个瓶,通过针筒式滤器来过滤 20-mL 浆料样品并且用于溶液分析。为防止任何进一步的沉淀,将 10mL 葡萄糖酸钠溶液 (400g/L) 加入到剩下的浆料中并充分混合。固体通过真空过滤来收集并且用热的去离子水来彻底洗涤以及在 $110^{\circ}C$ 干燥。在 Malvern Particle Sizer 上测定粒度分布和比表面积,这在本领域是熟知的。粒度分布通常由三种分位数给出: $d(0.1)$ 、 $d(0.5)$ 和 $d(0.9)$ 。这些分别代表了总颗粒体积(或质量)小于约 10%、50% 和 90% 的粒度。

[0106] 通过比较 (1) 未给剂量的对照样品;(2) 作为比较的实施例 1 的加入烃溶液 CGM 的样品;以及 (3) 加入实施例 2 的基于水的 C_8-C_{10} /油载体混合物的样品,来第一次评估样品(表 1)。然后通过比较 (1) 未给剂量的对照样品;(2) 商品 CGM;以及 (3) 加入实施例 3-5 的基于水的 C_8-C_{10} /油混合物的样品,来评估样品(表 2)。

[0107] 制备为乳剂的 C_8-C_{10} 脂肪酸 CGM 制剂

[0108] 下面的结果比较了制备为烃溶液和水乳胶的本发明的 CGM 产品。

[0109] 适当的 CGM 产品可以制备为油包水型或水包油型的乳剂。然而,优选 CGM 制剂制备为微乳剂。

[0110] 微乳剂在结构上显著不同于普通的乳剂。乳剂主要由在水中分离的油滴或在油中的水滴组成,且在两相间具有明显的转变。微乳剂具有从 10nm 至 600nm 范围内的粒度,使得它们呈现为澄清或乳色的单相制剂。

[0111] 不像普通的乳剂,微乳剂是热力学上稳定的。这意味着只要组分是完整的,当组分

被放在一起并保持稳定时,微乳剂自发地形成。因此,它们的生产可以简化为简单的捏合,而不需要昂贵的高能量混合。而且,微乳剂不易于分离或沉降,这导致它们的长期的储存稳定性。一旦它们冻结或暴露于高温,仅需温和的混合来恢复微乳剂。在下文提供实施例和结果。

[0112] 比较的实施例 1(烃溶液)

[0113] 15% C8-C10 脂肪酸混合物,可从 Proctor and Gamble Chemicals 得到,商品名称为 C-810L,以及

[0114] 85%石蜡油(脱芳烃脂肪族流体(dearomatized aliphatic fluid)),可从 Exxon Mobil Corporation 得到,商品名称为 Escaid 110。

[0115] 实施例 2(乳剂)

[0116] 15% C8-C10 脂肪酸混合物,可从 Proctor and Gamble Chemicals 得到,商品名称为 C-810L,

[0117] 30%石蜡油(脱芳烃脂肪族流体),可从 Exxon Mobil Corporation 得到,商品名称为 Escaid 110,

[0118] 5%乙氧基化 C10-C16 醇乳化剂,以及

[0119] 45%水。

[0120] 实施例 3(乳剂)

[0121] 15% C8-C10 脂肪酸混合物,可从 Proctor and Gamble Chemicals 得到,商品名称为 C-810L,

[0122] 30% C10 醇蒸馏残渣,可从 Nalco Company 得到,商品名称为 NALCO99DA 115,

[0123] 15%乙氧基化丙氧基化 C14-C18 醇乳化剂,可从 Nalco Company 得到,商品名称为 NALCO 60096,

[0124] 20% pH 调节剂(50%氢氧化钾),可从 Nalco(R-192) 得到,以及

[0125] 20%水。

[0126] 实施例 4(乳剂)

[0127] 15% C8-C10 脂肪酸混合物,可从 Proctor and Gamble Chemicals 得到,商品名称为 C-810L,

[0128] 20% C10 醇蒸馏残渣,可从 Nalco Company 得到,商品名称为 NALCO 99DA 115,

[0129] 25%乙氧基化丙氧基化 C14-C18 醇乳化剂,可从 Nalco Company 得到,商品名称为 NALCO 60096,

[0130] 18% pH 调节剂(50%氢氧化钾),可从 Nalco(R-192) 得到,以及

[0131] 22%水。

[0132] 实施例 5(乳剂)

[0133] 15% C8-C10 脂肪酸混合物,可从 Proctor and Gamble Chemicals 得到,商品名称为 C-810L,

[0134] 45%乙氧基化丙氧基化 C14-C18 醇乳化剂,可从 Nalco Company 得到,商品名称为 NALCO 60096,

[0135] 10% pH 调节剂(50%氢氧化钾),可从 Nalco(R-192) 得到,以及

[0136] 30%水。

[0137] 如表 1 所示, 实施例 2 的乳剂具有类似于实施例 1 烃的晶粒粗大化效果。

[0138] 表 1 :C8-C10 脂肪酸产品在 72°C 对拜耳氢氧化铝的粒度的影响。烃溶液和水乳剂的比较。

[0139]

实施例	剂量 (mg/m ²)	分位数粒度, μm			对照分位数粒度的平均值上的 增加 %		
		d (0.1)	d (0.5)	d (0.9)	d (0.1)	d (0.5)	d (0.9)
对照 1	-	43	70	111			
对照 2	-	44	70	112			
平均值	-	43	70	112			
比较的实 施例 1	3	47	75	119			
比较的实 施例 1	3	48	76	120			
平均值	3	47	76	120	8	8	7
实施例 2	3	46	75	119			
实施例 2	3	47	75	120			
平均值	3	47	75	120	8	7	7

[0140] 结果显示, 在 3mg/m² 剂量时, C8-C10 乳剂产品是如 C8-C10 烃溶液产品同样有效的 CGM, 在所有三种分位数情况下增加了粒度。

[0141] 下面的表 2 显示, 实施例 3 和实施例 4 的乳剂在各种剂量下对于粒度具有类似于现有商品的晶粒粗大化效果。

[0142] 表 2 :C8-C10 脂肪酸乳剂产品在 72°C 于各种剂量水平下对拜耳氢氧化铝的粒度的影响。相比于现有商品的结果。

[0143]

实施例	剂量 (mg/m ²)	分位数粒度, μm			超过对照分位数粒度的增加 %		
		d (0.1)	d (0.5)	d (0.9)	d (0.1)	D (0.5)	d (0.9)
对照 1	-	40.8	65.3	103.9			
对照 2	-	41.3	66.2	105.1			
平均值		41.1	65.8	104.5			
商品	1	42.8	68.6	108.0	4	4	3
商品	3	44.2	70.2	111.0	8	7	6
商品	5	45.3	71.8	113.3	10	9	8
实施例 3	1	42.9	68.4	108.6	4	4	3
实施例 3	3	44.2	70.1	110.7	8	7	6
实施例 3	5	45.1	71.9	113.3	10	9	8
实施例 4	1	43.1	68.6	109.2	5	5	4
实施例 4	3	44.9	71.4	111.5	9	8	7
实施例 4	5	45.9	72.5	114.4	12	10	9
实施例 5	1	43.2	68.8	108.6	5	5	4
实施例 5	3	45.4	72.0	112.7	10	9	8
实施例 5	5	46.4	75.6	116.0	13	12	11

[0144] 结果显示,实施例 3 的 C8-C10 乳剂在三种剂量下增加粒度与商品同样有效。实施例 4 和实施例 5 对于每种分位数在所有三种剂量水平下增加粒度比商品更有效。

[0145] 进行下面的试验以支持该论点:在一系列直链脂肪酸中,在 C₈-C₁₀ 链长范围内获得最佳的 CGM 性能。

[0146] 沉淀试验:脂肪酸链长的影响

[0147] 从 Aldrich (www.aldrich.com) 购买纯度 > 98 ~ 99 % 的脂肪酸,其包括丁酸 (C4)、己酸 (C6)、辛酸 (C8)、癸酸 (C10)、十四烷酸 (C14) 和十八烷酸 (C18)。Escaid 110 脂肪族溶剂用作油载体。三水合氧化铝 C31 (来自 Alcoa, 0.38m²/g 的 BET 比表面积) 用作沉淀的晶种。来自北美氧化铝工厂的废液和 Alcoa C31 用于制备母液。葡萄糖酸钠 (纯度 97%) 用于瓶试验刚一结束后就终止进一步的晶体生长。

[0148] 下列试验参数用来模拟拜耳法中普通的沉淀条件。

[0149] 母液:A/C = 0.66 ~ 0.70

[0150] 沉淀温度:72°C

[0151] 沉淀时间:15h

[0152] 晶种加入量:C31 = 50g/L

[0153] CGM 剂量:3mg CGM/m² 晶种表面 (在母液中为 60ppm)

[0154] 用于制备 Nalgene® 瓶样品的步骤与先前所论述的一致,因而在此不再重复。结果报告在下面的表 3 中。

[0155] C4、C6、C8、C10、C14 和 C18 脂肪酸各自在 R-4277 (Escaid 110) 烃油中制备为

15 : 85 的溶液,并用于 CGM 瓶试验以测定它们的晶粒粗大化性能。

[0156] 表 3 中所示的结果表明,酸链的长度对于晶粒粗大化具有重要影响,但对收率仅有少许影响。随着脂肪酸中碳链的长度的增加,对于 C8 和 C10 脂肪酸来说,沉淀的粒度会急剧增加而且随后会逐渐减小。这与新专利申请的权利要求相符。在较低粒度范围 ($d_{0.1}$) 内,这种性能更明显。 $d_{0.1}$ 与制成的粒度为从 $0\ \mu\text{m}$ 至 $45\ \mu\text{m}$ (约 $45\ \mu\text{m}$ 的部分) 范围内的颗粒的体积百分比紧密相关,这是通常在工业中使用的特征。在依靠系统内的细颗粒数量运行它们的方法的高晶种加入量精炼厂中,这是特别关键性的。

[0157] 表 3 :相对于空白,脂肪酸链的长度对于沉淀物粒度测量和收率的影响。

[0158]

链	剂量 (mg/m^2)	分位数粒度, μm	超过对照分位数粒度的增加%
---	----------------------------------	----------------------	---------------

[0159]

		d (0.1)	d (0.5)	d (0.9)	d (0.1)	d (0.5)	d (0.9)
对照 1	-	42.7	69.3	111.1			
对照 2	-	42.9	69.5	111.3			
平均值		42.8	69.4	111.2			
丁酸 (C4)	3	43.1	69.6	111.0			
丁酸 (C4)	3	43.0	69.5	111.2			
平均值		43.0	69.5	111.1	0.5	0.1	0
己酸 (C6)	3	43.2	69.9	112.0			
己酸 (C6)	3	43.3	70.0	112.1			
平均值		43.2	70.0	112.1	0.9	0.9	0
辛酸 (C8)	3	44.3	71.7	114.6			
辛酸 (C8)	3	44.8	72.4	115.7			
平均值		44.5	72.0	115.2	4.0	3.8	3.6
癸酸 (C10)	3	44.3	74.9	124.8			
癸酸 (C10)	3	44.9	74.1	123.3			
平均值		44.6	74.5	124.1	4.2	7.2	11.6
肉豆蔻酸 (C14)	3	43.4	73.4	122.0			
肉豆蔻酸 (C14)	3	43.5	73.6	122.6			
平均值		43.5	73.5	122.3	1.6	5.9	9.9
十八烷酸 (C18)	3	42.6	71.8	119.1			
十八烷酸 (C18)	3	42.7	72.1	120.2			
平均值		42.6	72.0	119.7	-0.5	3.7	7.6

[0160] 最后,测试 C8-C10 脂肪酸促进在拜耳液中形成草酸盐球状物 (oxalateball) 的能力。制备含有 15% C-810L 和 85% HOF 的实施例 6,并相对于表 1 的较的实施例 1 来研究实施例 6。粗晶种和细晶种两者都用来自北美氧化铝工厂的溶液来测试。

[0161] 拜耳液中草酸盐球状物的形成对拜耳液的组成、工艺添加剂 (processadditive) 和沉淀条件等非常敏感,所述拜耳液的组成包括有机物和无机物。因而,草酸盐球状物形成的条件是不可预知的,如经常在研究实验室和商业操作中遇到的。为了确定草酸盐球状物形成的条件,首先进行了一些诊断试验 (CGM 类型、晶种类型和草酸盐掺料 (oxalate spike))。从表 5 中所显示的结果,可以推断出:

[0162] a. 在所有试验条件下没有可见的草酸盐球状物形成;

[0163] b. 只要当掺入草酸盐 (以增强推动力) 时才出现草酸盐沉淀。当工厂溶液中掺入 1g/l 草酸盐时沉淀出约 2g/l 草酸盐;

[0164] c. 与较的实施例 1 相比,从所沉淀的草酸盐的量, $\Delta [\text{NaOX}]_{\text{初始-废液}}$, C8-C10 脂

肪酸可以轻微地稳定草酸盐 (~ 0.2g/l) ;以及

[0165] d. 在三种类型的晶种,即粗晶种、细晶种和 C31(见表 4)之间,在草酸盐沉淀方面没有显著差异。

[0166] 表 4:用于试验的晶种样品的粒度参数

[0167]

晶种	D(0.1), μm	D(0.5), μm	D(0.9), μm	B. E. T. 比面积, m^2/g
C31	4.2	33.5	79.0	0.038
粗	50.3	89.0	149.8	0.0867
细	27.06	65.15	121.7	0.157

[0168] 表 5:草酸盐沉淀。用于沉淀的溶液:A 161g/L、C 227.6g/L、S 277.7g/L、A/C 0.711、NaOx 3.2g/L。(对比实施例 6 和比较的实施例 1)

[0169]

晶种 g/L	沉淀条件		掺入的 [NaOx],g/L	废液(SP)		$\Delta[\text{NaOx}]^*$ (初始-废液),g/L
	CGM mg/m ²	ppm		可见的草 酸盐球状 物	[NaOx],g/L	
C31=50	实施例 6=3.0	60	0	N	3.2	0
粗=150	实施例 6=4.6	60	0	N	3.2	0
细=100	实施例 6=3.8	60	0	N	3.3	-0.1
C31=50	实施例 6=3.0	60	1	N	2.2	2
粗=150	实施例 6=4.6	60	1	N	2.3	1.9
细=100	实施例 6=3.8	60	1	N	2.1	2.1
粗=150	比较的实施例 1=3.0	60	1	N	2.1	2.1
细=100	比较的实施例 1=3.0	60	1	N	2.1	2.1

[0170] $*[\text{NaOx}]_{\text{初始}} = [\text{NaOx}]_{\text{LTP}} + [\text{NaOx}]_{\text{掺入的}}$

[0171] 通常草酸盐沉淀为不可见的针状物,其可能是由于沉淀了太多的草酸盐针状物或者由于加入太少的 CGM。为促进草酸盐形成可见的球,试验了以降低的水平 0.5g/l 掺入草酸盐。表 6 中所显示的结果表明:

[0172] a. 在试验条件下 CGM 类型极大地影响草酸盐球状物的形成。用实施例 6 的 CGM 会形成较大的草酸盐球状物,对于比较的实施例 1,观察到较小的草酸盐球状物,然而用对照(空白)试验没有可见的草酸盐球状物形成;

[0173] b. 实施例 6 可以稳定约 ~ 0.3g/l 草酸盐(相对于比较的实施例 1);以及

[0174] c. 晶种类型显示出对草酸盐沉淀和草酸盐球状物的形成有少许影响。

[0175] 表 6:草酸盐沉淀。用于沉淀的溶液:A 153.6g/L、C 220.2g/L、S 266.9g/L、A/C 0.698、NaOx 3.2g/L。

[0176]

晶种, g/L	沉淀条件			废液(SP)		$\Delta[\text{NaOX}]^*$ (初 始-废液),g/L
	CGM		掺入的 [NaOx],g/L	可见的 草酸盐 球状物	[NaOx],g/L	
	mg/m ²	ppm				
C31=50	实施例 6 = 3.0	60	0.5	大球	2.3	1.4
粗=150	实施例 6 = 4.6	60	0.5	大球	2.4	1.3
细=100	实施例 6 = 3.8	60	0.5	大球	2.5	1.2
C31=50	比较的实施例 1=3.0	60	0.5	小球	2.1	1.6
粗=150	比较的实施例 1=4.6	60	0.5	小球	2.0	1.7
细=100	比较的实施例 1=3.8	60	0.5	小球	2.2	1.5
粗=150	空白	0	0.5	无	2.2	1.5
细=100	空白	0	0.5	无	2.1	1.6

[0177] $^*[\text{NaOx}]_{\text{初始}} = [\text{NaOx}]_{\text{LTP}} + [\text{NaOx}]_{\text{掺入的}}$

[0178] 为了进一步观察草酸盐球状物的形态,将沉淀送去扫描电镜(SEM)分析。沉淀的SEM显微照片显示在图1-3中。在图1中所显示的空白试验中(没有CGM),草酸盐针状物并入三水合物中,而用细晶种和粗晶种两者均没有观察到明显的草酸盐球状物。关于比较的实施例1,参考图2,形成了与三水合物共沉淀的草酸盐球状物(达到200 μm)。关于实施例6,如图3中所显示的,观察到达到500 μm的整齐的草酸盐球状物。SEM显微照片还在视觉上显示了用实施例6形成的草酸盐球状物具有较少的被捕集在其中的三水合物。这可导致通过草酸盐去除系统的较少的氧化铝损失。

[0179] 尽管为了说明的目的在上文已经详细描述了本发明,应理解,这样的详述仅是为了说明的目的,本领域技术人员可以在其中进行各种变化,而不脱离本发明的精神和范围,本发明的精神和范围只可能由权利要求限定。

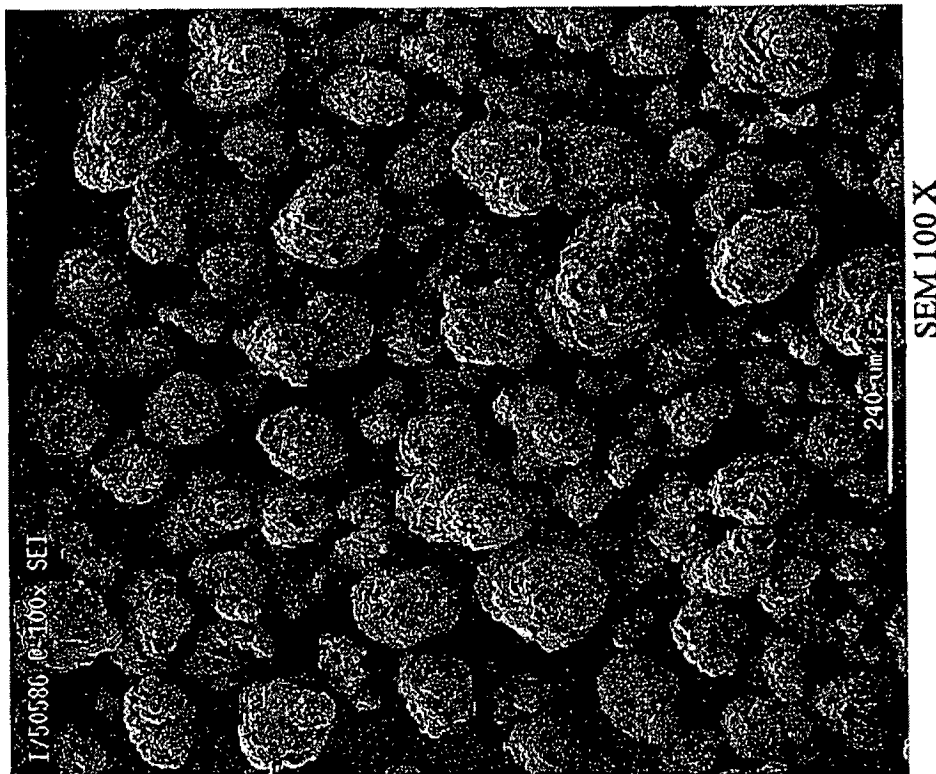
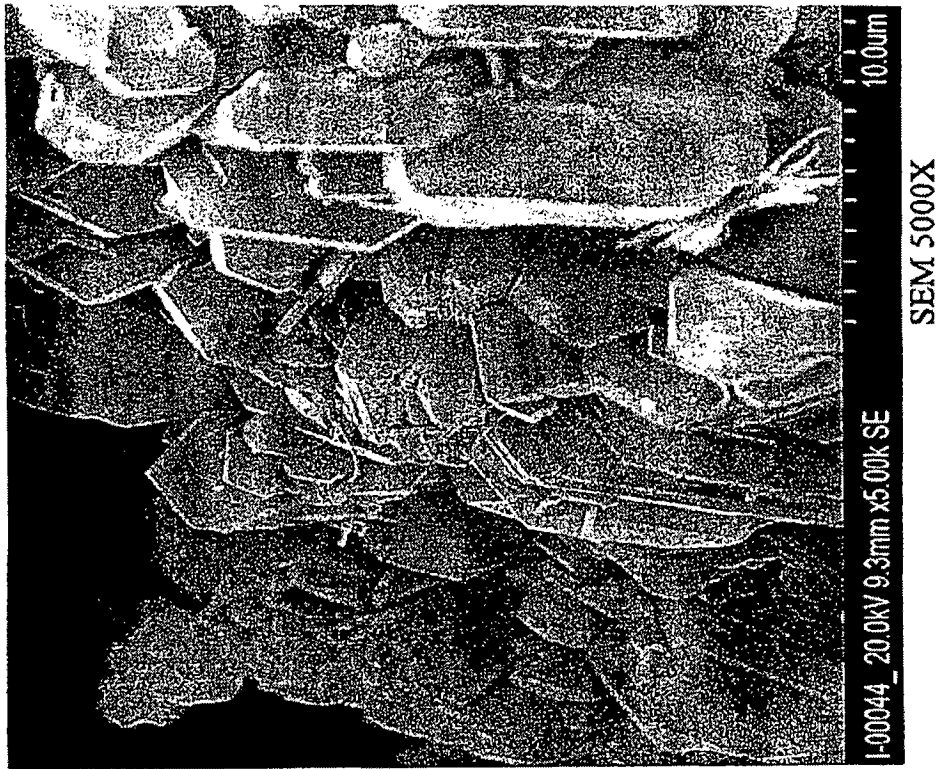


图1

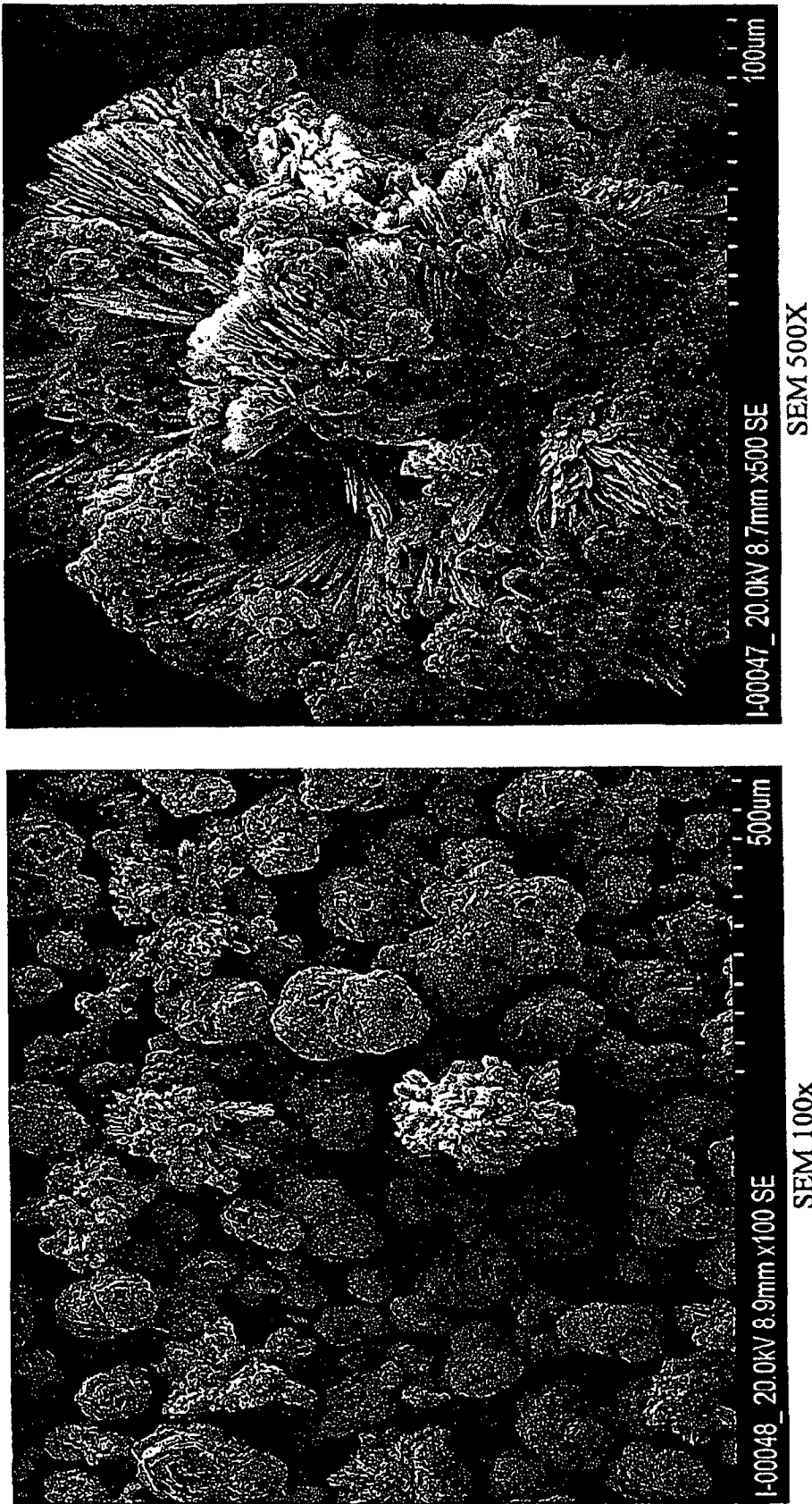


图2

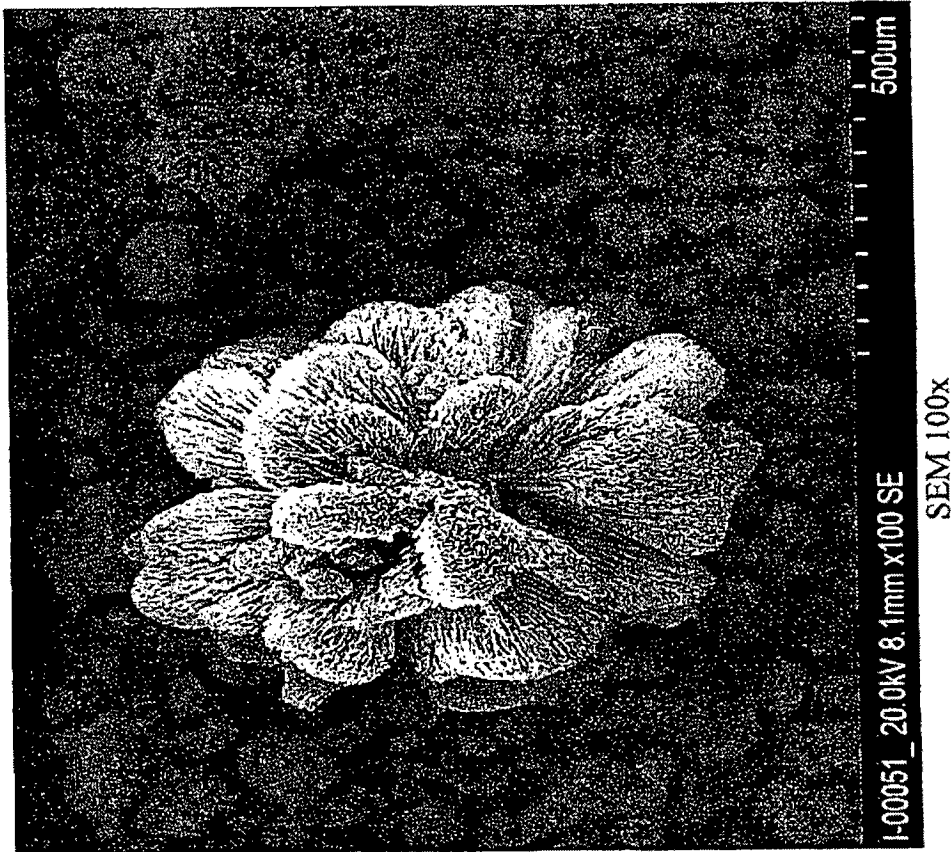
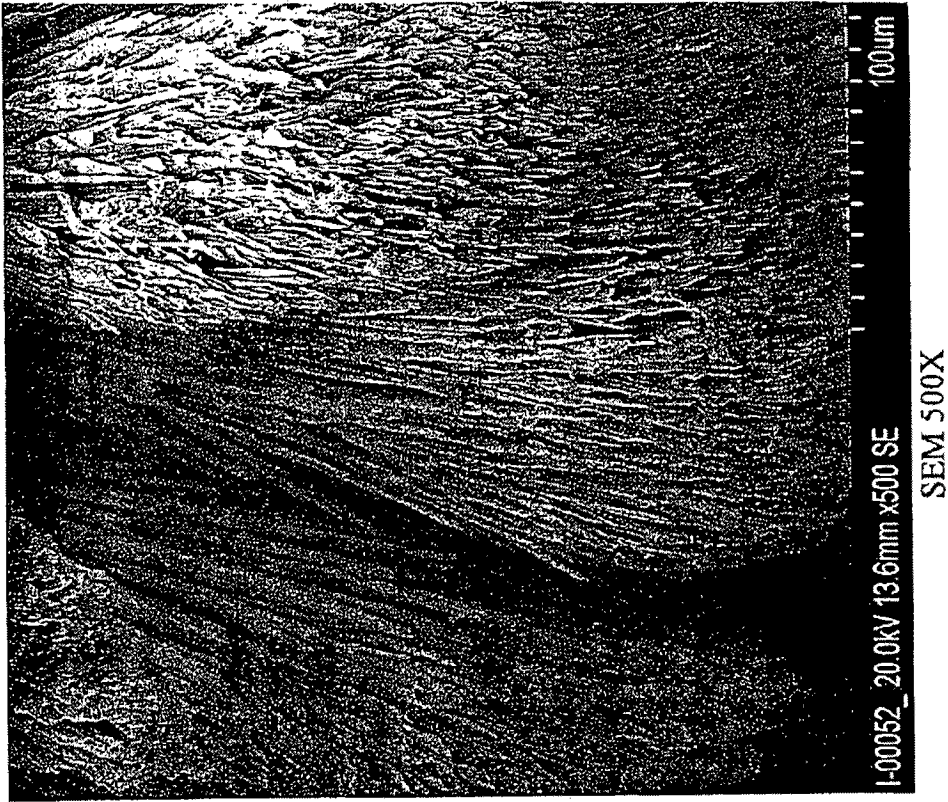


图 3