



(21)申請案號：108109749

(22)申請日：中華民國 108 (2019) 年 03 月 21 日

(51)Int. Cl.：C01B11/06 (2006.01)

(30)優先權：2018/03/29 美國 62/649,910

(71)申請人：美商安林公司 (美國) OLIN CORPORATION (US)
美國

(72)發明人：卡菲爾 大衛 W CAWLFIELD, DAVID W. (US)；希爾 瑪莉 貝斯 HILL, MARY BETH (US)；內斯 理查 C NESS, RICHARD C. (US)

(74)代理人：閻啟泰；林景郁

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：37 項 圖式數：4 共 30 頁

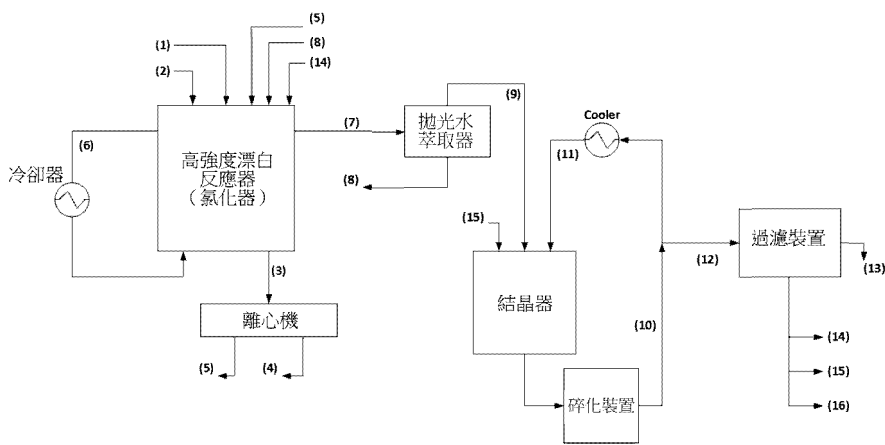
(54)名稱
固體漂白劑及製造固體漂白劑的方法

(57)摘要

本文揭示用於製造高度濃縮漂白劑漿液之方法，該漿液含有在次氯酸鈉飽和液相中之固體次氯酸鈉五水合物晶體之混合物以及含有氫氧化鈉或其他鹼性穩定劑。本文亦揭示展現增強穩定性之漂白劑漿液及組成物。

Disclosed herein are processes for producing highly concentrated bleach slurries containing a mixture of crystals of solid sodium hypochlorite pentahydrate in a liquid phase saturated in sodium hypochlorite and containing sodium hydroxide or other alkaline stabilizers. Bleach slurries and compositions exhibiting enhanced stability are also disclosed.

指定代表圖：



符號簡單說明：

1 . . . 流

2 . . . 流

3 . . . 流

4 . . . 流

5 . . . 流

6 . . . 流

7 . . . 流

8 . . . 流

9 . . . 流

10 . . . 流

11 . . . 流

12 . . . 流

13 . . . 流

圖1

14 . . . 流
15 . . . 流
16 . . . 流

【發明說明書】

【中文發明名稱】 用於產生高濃度漂白漿的方法

【英文發明名稱】 PROCESS FOR PRODUCING A HIGHLY
CONCENTRATED BLEACH SLURRY

【技術領域】

【0001】 本揭示內容通常係關於高度濃縮漂白劑漿液之製備以及由此得到之高度濃縮漂白劑。

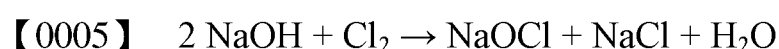
【先前技術】

【0002】 在工業、公用事業及住宅應用中，次氯酸鈉（一般稱為漂白劑）有許多用途。在許多大規模應用中，次氯酸鈉傳統上係通過添加氯及鹼至水中而原位製造。雖然在可攜式氣瓶或軌道車中運輸液化氯氣為獲得用於製造漂白劑之氯之最常見的方式，但處理、運輸及儲存液化氯之危險增加了此種方法之責任相關成本。處理液化氯氣之替代方案包括藉由電解製造氯或次氯酸鈉。電解係在未分開之電化學電池中將含氯化鈉之鹽水轉化為含有次氯酸鈉之溶液。該方法具有製造次氯酸鈉而無需單獨製造氣態氯及含有苛性鈉之溶液（其可原位進行）之優點。原位直接電解以製造漂白劑之主要缺點在於鹽與漂白劑之高轉化率不能與來自電流之漂白劑之高庫侖產率同時實現。直接電解所遭遇之另一個問題在於本申請案中之電極之壽命有限。直接電解之又另一個問題在於藉由次氯酸鹽溶液之熱分解或藉由在陽極處之次氯酸鹽之電氧化而形成非所欲之氯酸鹽。

【0003】 在膜-槽電解器中所典型進行之鹽之間接電解以製造氯及苛性鈉為實現鹽之高轉化率及高庫侖產率之手段。可在合適的反應器中將藉由此種手

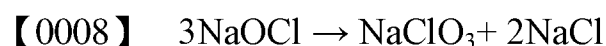
段所共同製造之氯及苛性鈉組合以製造漂白劑漿液。然而，此種間接製造漂白劑需要大量投資設備，尤其包括用於鹽水純化之設備，但亦包括用於處理氣態氯之設備。漂白劑之間接製造不太適合小型原位應用，但是為工業規模製造漂白劑之較佳的手段。典型地藉由選擇靠近發電資產之位置並且可廉價地獲得鹽來最佳化此種製造。在需要之大多數位置處藉由間接電解製造漂白劑典型地係不切實際的。漂白劑漿液之運輸受到次氯酸鈉在水中之溶解度及此等溶液之有限穩定性之限制。15-25%濃度之漂白劑漿液之運輸成本高於習知上用於製造漂白劑之反應物（50%苛性鈉及液化氯氣）之運輸成本，因為每單位次氯酸鈉運輸必須運輸更多的質量及體積。

【0004】 製造漂白劑漿液有二種不同的間接方法：第一種為等莫耳漂白方法，第二種為移除鹽方法。等莫耳方法涉及氯化反應，其中所有反應產物保留在溶液中。該反應之總體公式由下式表示：



【0006】 等莫耳方法稱為等莫耳法，因為產物中氯化鈉與次氯酸鈉之比例以莫耳計為至少1：1。在所用之商業級苛性鈉中氯酸鹽之形成及氯化鈉雜質之存在使氯化物與次氯酸鹽之比率略高於1：1。等莫耳漂白劑（equimolar bleach；EMB）具有至約16 wt%漂白劑之有限的濃度，以避免在儲存或運輸期間鹽之結晶。鹽之存在不會增加產物之價值並且增加其分解速率。

【0007】 與此種所欲之漂白劑形成反應競爭的是非所欲之漂白劑分解形成氯酸鈉：



【0009】 在等莫耳方法中，需要少量過量之鹼度來穩定產物。已知將氯快速混合到氫氧化鈉中，均勻冷卻並且在混合區中維持過量之鹼度以使氯酸鹽之形成最小化。

【0010】 當過量之氯與水反應並且漂白以產生次氯酸時發生另一種非所欲之反應：



【0012】 次氯酸促進次氯酸鹽分解成氯酸鹽。過量鹼度之存在將次氯酸轉化為次氯酸鹽，因此最小化了非所欲之氯酸鹽之形成。

【0013】 第二種方法可稱為移除鹽方法。此等方法在氯化反應期間移除鹽（藉由使其結晶然後移除固體鹽）並且其使用較少的稀釋。可形成含有多達 28 wt%漂白劑之漂白劑漿液，並且氯化物與次氯酸鹽之比例典型地小於0.4 wt%。自此種方法中降低漂白劑之總產率為一個問題。一個問題為氯酸鹽之形成更為快速。第二個問題為需要較大的反應器，因為鹽晶體需要生長到大於 300微米之平均尺寸，此允許其藉由沉降或過濾而被移除。由於一些漂白劑被留在濕過濾器（或離心機）鹽餅上，在鹽分離期間亦會產生一些產率損失。

【0014】 次氯酸鈉五水合物（含有次氯酸鈉及水之鹽）在低於約25°C之溫度下為穩定的，在約25至29°C之溫度之間熔化，並且提供強的次氯酸鈉及水之溶液。典型地，次氯酸鈉五水合物晶體為長的且呈針狀。此等晶體具有由此種晶體形狀所產生之非所欲之低總體密度。當允許與空氣接觸時，晶體亦快速地分解。例如，暴露在大氣中之晶體經過一夜分解形成稀釋液體，即使在低溫下儲存亦為如此。理論上來說，此種快速分解之發生係由於與晶體表面上之二氧化碳接觸之關係。本發明人確定，當製造出高純度之晶體並且在其表面上保留很少的液體時，晶體對空氣之存在甚至更為敏感，即其將分解。然而，本發明人亦發現，如本文所述，添加過量之鹼改良了晶體之穩定性。

【0015】 當製造含有大於約25 wt%次氯酸鈉之漂白劑漿液時，在低於10°C冷卻此等溶液時可開始形成固體五水合物晶體。然而，即使在該溫度下，濃縮之漂白劑漿液亦比所欲地更快地分解。只要不存在晶種，可在低於五水合物

晶體形成及維持之平衡點之溫度下製備漂白劑漿液，而不形成五水合物。然而，在大規模運輸中，不能保證完全沒有晶種。當將漂白劑漿液冷卻至次氯酸鈉五水合物結晶並且存在晶種之溫度時，形成晶體，並且由於晶體堵塞管道及軟管，所得之結晶化之含漂白劑之材料無法容易被泵送。因此，此種含固體之材料不容易自運輸容器中移除。

【0016】 五水合物晶體之形成代表在低於約 10°C 之溫度下具有大於約25 wt%次氯酸鈉之漂白劑漿液之有效輸送及分佈之障礙。

【0017】 發展製造濃縮之漂白劑之改良方法會為有利的，因為其會有助於降低製造及/或運輸成本以及其他益處。並且製備更穩定，濃縮之漂白劑漿液及固體為所欲的，因為隨著時間之推移展現出降低的降解之材料可儲存更長的時間並且運輸更遠，此有助於降低成本。

【發明內容】

【0018】 本文揭示一種製備漂白劑之方法，該方法包含：

在反應器中製造包含氫氧化鈉、水及氯之混合物；

形成強漂白劑及NaCl，其中至少一些NaCl為固體；

將強漂白劑與至少一些固體NaCl分離，並且自反應器中移除包含至少一些固體NaCl之材料；

在冷卻器中冷卻強漂白劑，得到經冷卻之強漂白劑；

將經冷卻之強漂白劑引入至漂白劑結晶器中，其中形成至少一些漂白劑晶體；

包含經冷卻之強漂白劑及漂白劑晶體之流離開漂白劑結晶器，並且該流之至少一部分進入分離器，其中至少一些漂白劑晶體與流之剩餘部分分離。

各種循環流可用於降低成本並且促進所欲之固體漂白劑，即次氯酸鈉五水

合物之形成。

【0019】 本文亦揭示包含固體漂白劑、水及鹼性化合物之組成物，該鹼性化合物包含氫氧化鈉、碳酸鈉、偏矽酸鈉、矽酸鈉、磷酸鈉、鋁酸鈉、硼酸鈉、或其二或多者之混合物，其中在製備固體漂白劑期間沒有製備該鹼性化合物。

【0020】 下面更詳細地描述本發明之其他特徵及迭代。

【圖式簡單說明】

【0021】 圖1：為說明濃縮漂白劑方法之一個具體實例中之材料流及條件之示意圖。

【0022】 圖2：為當加入不同量之鹼至NaOCl時，wt% NaOCl對時間之圖。

【0023】 圖3為比較稀釋至12.5 wt%次氯酸鈉之等莫耳漂白劑與根據本文所述方法所製造之稀釋至12.5 wt%次氯酸鈉之固體漂白劑之分解速率之圖。在20°C +/- 1°C下所產生之數據顯示，在相同條件下，與EMB漂白劑相比，根據本文所述方法所製造之經溶解及經稀釋之次氯酸鈉五水合物之穩定性改良了2倍。所示之數據點為二個複本之平均值。

【0024】 圖4為比較根據本文所述方法所製造之固體漂白劑隨時間之穩定性之圖，其中漂白劑含有不同程度之苛性鹼。樣品儲存在10°C +/- 1°C下。

【實施方式】

【0025】 如上所述，本文揭示製備高度濃縮漂白劑漿液及穩定、高度濃縮漂白劑組成物之方法。本揭示內容之一個態樣包括在反應器中使水性NaOH與氯化劑反應，以形成漂白劑。較佳地，根據本文所述方法所製造之經分離之

漂白劑為漿液或固體漂白劑。

氯化劑

【0026】 較佳地，氯化劑為氯。氯可為氣體、液體或其混合物。氯氣可為濕氣，且氯液可為乾液。若使用氯液，則其將蒸發，此有助於冷卻反應混合物。內部及/或外部熱交換器可用於控制反應溫度。冷卻器之實例包括板框式熱交換器、殼管式熱交換器、刮壁式熱交換器及真空蒸發冷卻器。

氫氧化鈉

【0027】 水性氫氧化鈉係用於本文所揭示之方法中。典型地，氫氧化鈉之濃度為至少約10 wt%、15 wt%、20 wt%、24 wt%、25 wt%、30 wt%、35 wt%、40 wt%、45 wt%、50 wt%或高於50 wt%。可使用更高濃度之氫氧化鈉。在一個具體實例中，NaOH大於20 wt%。在另一個具體實例中，其為至少24 wt%。水性氫氧化鈉可原位製備或者可購買而得。

反應條件

【0028】 在一個具體實例中，將反應器維持在低於約30°C之溫度下。更佳地，將反應器維持在低於約25°C之溫度下。又更佳地，將反應器維持在約15°C至約20°C之溫度下。甚至更佳地，溫度為約18至約20°C。通常較佳將反應器之溫度維持在較低的溫度下而非較高的溫度下。此有助於防止強漂白劑經由形成氯酸鹽而降解。在低於約15°C之溫度下，強漂白劑將在反應器及/或冷卻器中開始形成五水合物晶體。此會使冷卻器結垢並且降低製程產率。為清楚起見，希望使五水合物晶體及NaCl之共結晶最小化，因為共結晶降低了五水合物晶體之產率。在高於約25°C，尤其高於30°C之溫度下，強漂白劑以製造非所欲之氯酸鹽程度之速率分解，此降低了產率。藉由減少反應器中氯酸鹽之形成，較少的氯酸鹽自濾液再循環中積累，使得在平衡時，在分離步驟中攜帶有固體之濾液足以完全消除濾液沖洗之要求。

【0029】 反應器中之壓力典型地接近環境壓力，或者在該方法之一個變化中，可小於環境壓力，例如，在與水性漂白劑溶液平衡之水之蒸氣壓所定義之真空下，因為反應器中沒有其他揮發性成分。真空下之典型操作值為0.2 psia。在該方法之此變化中，水蒸氣自漂白劑表面蒸發，以提供冷卻並且移除一部分氯與氫氧化鈉之反應熱。可藉由在低於環境壓力之壓力下進行反應並且進一步與一或多個外部冷卻器組合來維持反應器中之溫度。若反應係在環境壓力下進行，則通過使用冷卻器來維持溫度。

在反應器及材料流中

【0030】 當形成強漂白劑時，亦形成氯化鈉（鹽）。鹽在反應混合物中變得過飽和，並且至少一些鹽沉澱出來。若反應混合物中已存在鹽，則此有助於促進鹽之沉澱。

【0031】 典型地，反應器內強漂白劑之濃度小於約30 wt% NaOCl，或小於約25 wt% NaOCl，或大於約10 wt% NaOCl，或大於約15 wt% NaOCl。影響該濃度之變量為經再循環之漂白劑溶液與氯及/或苛性鹼之比例。

【0032】 隨著鹽（NaCl）沉澱出來，剩餘的反應混合物變得富含漂白劑。藉由自鹽中傾析反應混合物，使鹽沉降並且自反應器底部移除至少一些經沉降之鹽，使用離心機或以組合方式使用此等分離技術中之二或多者過濾反應混合物來移除鹽。用於鹽分離之較佳的離心機包括傾析式離心機、篩網渦旋機（screen-scroll）、蝸桿/篩網（worm/screen）或篩碗式離心機。固體碗式離心機可自漂白劑中快速且基本上完全移除鹽。但是當在反應器之沉降區中有效地分離鹽時，篩碗式離心機可製造具有較少液體含量之鹽餅，此改良了製程產率。當需要較厚的鹽漿液時，可使用水力旋風器濃縮鹽漿液，然後將其饋入至離心機中。篩網渦旋離心機及蝸桿篩網離心機之益處在於其能夠接受低濃度之鹽漿液。

【0033】 若需要，將至少一些強漂白劑自反應器中取出，在冷卻器中冷卻，然後再循環至反應器中。自反應器中取出之反應混合物之部分係自低固體濃度之區域中取出。通常，此為反應器之上部。

【0034】 當氯化反應器不含有沉降區時，其中鹽粒子與反應混合物分離，反應器本身較小。但在此種情況下，通過泵及冷卻器循環之漿液對泵更具磨蝕性，並且更可能使冷卻器結垢。

【0035】 典型地攪拌反應器中之反應混合物，例如藉由使用葉輪，或藉由通過使用噴嘴引入漂白劑流之射流。在一個具體實例中，噴嘴靠近反應器之底部。可使用本領域已知之其他混合或攪拌手段。亦可使用二或多種混合方法之組合。

【0036】 強漂白劑在反應器中之停留時間為約0.25至約5小時，其中停留時間為反應器之液體填充體積除以自其移除之一些NaCl之強漂白劑之流速之比例。在一個具體實例中，停留時間為0.5至2小時。為了使氯化反應器中強漂白劑之分解最小化，需要較短的停留時間。當該方法在較佳溫度範圍之低端處進行時，可使用較長的停留時間。

【0037】 過量之氫氧化鈉存在於氯化反應器中及與鹽分離之強漂白劑中。在移除鹽之後，該過量之氫氧化鈉佔液體重量之約1%至約10%，或約2%至約8%，或約3%至約6%。在一個具體實例中，在移除鹽之後，過量之氫氧化鈉佔液體重量之約3%至約4%。過量之氫氧化鈉藉由提高引入氯之混合區中反應器之pH來改良反應器之效率。當所用之過量之氫氧化鈉過低時，氯混合區域中之局部pH可低至約5至約7，並且當次氯酸鈉溶液之pH如此低時，發生快速分解。此過量之一些或全部可藉由自五水合物結晶器中再循環鹼性弱漂白劑溶液來提供。

【0038】 一旦移除至少一些固體鹽，就將強漂白劑在冷卻器中冷卻，並

且形成經冷卻之強漂白劑。冷卻器之實例包括板框式冷卻器、殼管式冷卻器及真空蒸發冷卻器。若需要，可使用二或多個冷卻器。一部分經冷卻之強漂白劑可再循環至反應器中。然後經冷卻之強漂白劑進入至漂白劑結晶器，其中形成至少一些漂白劑晶體（次氯酸鈉五水合物晶體）。經冷卻之強漂白劑之溫度為約15°C或高於約15°C。

【0039】 漂白劑結晶器與至少一個冷卻器連接，此有助於維持結晶器中之溫度。在一個具體實例中，冷卻器為殼管式熱交換器或刮壁式熱交換器中之至少一者。

【0040】 漂白劑結晶器中之溫度低於反應器中之溫度。結晶器可在低至約-15°C之溫度下運行，在該溫度下溶液中之水可能凍結。更常見地，結晶器在約0°C下操作，且離開該結晶器之材料係在約-0.5至-5°C之溫度下。

【0041】 該方法之熱平衡顯示，氯與苛性鈉反應形成次氯酸鹽（該反應為放熱的）及通過苛性鈉之稀釋熱（其亦為放熱的）而增加熱。由泵送之低效率及藉由次氯酸鹽之非所欲之分解產生了少量的熱。在結晶期間亦自次氯酸鈉五水合物之熔化熱而增加熱。典型地在二個位置（反應器冷卻器及結晶器冷卻器）中自製程中移除熱。藉由結晶冷卻器移除大部分（若不為全部）結晶熱。

【0042】 如上所述，在低於環境壓力下進行反應將致使蒸發，此亦可有助於維持反應溫度。因為該方法之熱增加幾乎全部發生在氯化反應器及其循環迴路中，所以相較於結晶器，氯化反應器在實質上較高之溫度下操作。氯化鈉之溶解度對溫度不敏感，而次氯酸鈉五水合物（漂白劑晶體）之溶解度高度依賴於溫度。此外，各固體之溶解度很大程度上取決於溶液中鈉離子之總量之濃度。由於此原因，反應器與結晶器之間之操作溫度之差異對於該方法之成功操作係至關重要的，因此在氯化反應器及其循環迴路中，主要（並且較佳僅有）氯化鈉被沉澱，而在漂白劑結晶器中，主要（並且較佳僅有）次氯酸鈉五水合

物被沉澱。雖然已顯示該方法可在很寬的溫度範圍內操作，但是最較佳的操作溫度之分離可藉由在每個冷卻迴路中發生之冷卻負載之部分來描述。當自反應器冷卻迴路中自方法移除大於約60%之熱時，反應器之操作溫度太接近結晶器之操作溫度。當反應器冷卻器出口溫度降至約15°C以下時，漂白劑晶體開始與鹽共沉澱，此為非所欲的。在另一個極端下，該方法可在結晶器冷卻器移除所有熱之情況下操作。在此種情況下，氯化反應器與漂白劑結晶器之間之溫差最大化。在漂白劑反應器操作溫度高於約40°C時，次氯酸鹽分解過高並且該方法之總產率降至90%以下。理想地，通過結晶器冷卻器移除總熱之30%至50%之間。當在結晶器中移除自該方法所移除之所有熱時，冷濾液自結晶器至反應器之循環速率控制氯化反應器之溫度。

【0043】 對於殼管式冷卻器，藉由最小化冷卻器上之溫度降低來減少冷卻器表面之結垢，但是當冷卻器為刮壁設計時，溫度下降可能更大。當結晶器冷卻器之溫度降低時，通過冷卻器之循環速率必須更大以移除熱，諸如當晶體形成時釋放之結晶熱。在一個具體實例中，使用一個以上之冷卻器。

【0044】 在一個具體實例中，氯化反應器維持在低於25°C之溫度下，更佳約15至約20°C之溫度下，並且氯化反應器典型地在約15-20°C之溫度下操作，其比漂白劑結晶器更溫暖。

【0045】 當冷卻器為殼管式冷卻器時，管之內徑大於約1 cm，並且冷卻器之管側速度大於約2米/秒。冷卻器之確切尺寸及管側速度取決於所製備之漂白劑之量。結晶器之冷卻劑可為在冷卻器套管內沸騰之冷凍劑。此種直接冷卻設計藉由減少所需之機械及/或電能輸入來最小化操作成本。

【0046】 結晶器之經沉降之固體含量為當漿液樣品在容器中沉降至少1分鐘之時間段時觀察到的體積分率，該容器使漿液之溫度變化最小化。已觀察到經沉降之固體含量大於約70%使得更可能堵塞熱交換器、泵或漿液循環管線並

且致使漿液之高黏度。在經沉降之固體含量小於約20%時，發生結晶器之過飽和，並且可能形成L/D比大於約10/1之細晶體。其對產物具有非所欲之影響。在該窗口內操作結晶器可藉由將一部分濾液循環至結晶器中或藉由將結晶器操作溫度改變為更接近氯化反應器之溫度來實現。

【0047】 然後藉由移除至少一些漂白劑晶體來處理離開結晶器之流。在一個具體實例中，移除所有漂白劑晶體。可使用重力或真空過濾來過濾流。或者，可使用離心機。真空過濾通常比重力過濾更快。過濾設備或離心機可為隔熱的，以幫助維持濾液之溫度。當使用真空過濾時，通過晶體之空氣含有二氧化碳，該二氧化碳與濾液中存在之至少一些過量之殘餘氫氧化鈉反應，並且降低結晶產物之鹼度。據信此種與二氧化碳之反應為非所欲的，因為其使產物不太穩定。使與二氧化碳之反應最小化之較佳方法為捕獲藉通過過濾器被汲取並且再循環之空氣。例如，將真空提供至過濾器之真空泵之出口返回到覆蓋過濾器外部之護罩，從而防止額外的環境空氣通過過濾器被汲取。經分離之漂白劑晶體含有少於10%之液體（不包括五水合物晶體中之水）。或者，其含有少於5%之液體（不包括五水合物晶體中之水）。可將殘餘液體漂白劑全部或部分循環至氯化反應器中。若回收任何殘餘漂白劑，則回收至少約10%。更佳將約50%至100%之殘餘液體再循環至氯化反應器。藉由再循環濾液，降低了反應器中次氯酸鈉之濃度，從而進一步降低了反應器中漂白劑之分解速率，並且使來自氯之漂白劑之總產率可能達到99%或高於99%。

【0048】 任何未循環之濾液典型地作為習知之等莫耳漂白劑出售。然而，來自反應器之過量鹼度保留在濾液中而非晶體中，因此必須使反應器中之過量鹼度最小化，以避免製造具有非所欲之高鹼度（即鹼度高於習知漂白劑溶液之用戶可接受之鹼度）之副產物流。

【0049】 當將至少一些濾液再循環時，反應器最有利地以約1%至約10%

之過量鹼度操作，以便最小化反應器中過氯化之可能性並且減少當將氯加入至反應器時所形成之氯酸鹽。已令人意外地顯示自含有1%至10%氫氧化鈉之液體中結晶出次氯酸鈉五水合物產生了具有與將用低過量鹼度所製備之漂白劑結晶相比相同的純度及更高的穩定性之產物。

【0050】 在一個具體實例中，將經分離之漂白劑晶體與來自先前過濾步驟之水及/或濾液組合，以形成漂白劑漿液產物。在一個具體實例中，將經分離之漂白劑晶體與水組合以形成漂白劑漿液產物。在另一個具體實例中，將漂白劑晶體與來自先前過濾步驟之濾液組合。

【0051】 在上述方法中，將水視需要地添加至反應器、漂白劑結晶器、分離器或其至少兩者之組合中。技術人員將理解例如需要水以維持較低黏度及/或促進反應之情況。通過添加反應物及視需要選用之水進入該方法之總水量必須等於產物流中留下之水。熟練之操作者藉由沖洗一部分濾液（如上所述）來最好地維持此種水平衡，以製造副產物漂白劑漿液。藉由最小化水添加並且僅使用大於40 wt% NaOH，較佳至少50 wt% NaOH之苛性鈉，理想地使副產物製造最小化。

晶體

【0052】 可藉由碎化來減小晶體之尺寸。此將提供漿液，其可使用軟管、管道及處理習知漂白劑時典型所用之其他設備來泵送及/或轉移。使用本領域已知之手段，諸如機械破碎、研磨、高剪切混合、磨蝕或其二或多者之組合，可減小晶體之尺寸，尤其其之長度。進行晶體研磨以使黏度最小化。

【0053】 在一個具體實例中，五水合物晶體之長度與直徑之比例低於約5：1。在另一個具體實例中，該比例小於約4：1，此有助於確保製造可泵送之漿液。在L/D比例高於約5：1時，漿液流動性較差。潛在地，可確定結晶製程條件，其將製造所欲之晶體形狀而無需機械步驟。在一個具體實例中，已製造

或處理晶體以使長度與直徑（L/D）之比例小於4：1。

【0054】 發現圓形晶體流動性更好並且具有比非圓形晶體更低的黏度。製備圓形晶體之一種方法為使晶體經受高剪切混合，從而使晶體之角落脫落，使其變得更圓潤。

成分

【0055】 雖然已發現當自含有約1%至約5%過量氫氧化鈉之液體中沉澱出次氯酸鈉五水合物晶體時相對穩定，但令人驚訝的是，藉由添加在漂白劑製備期間不存在之額外的鹼來實現進一步之穩定性益處。可使用其他鹼性無機鈉鹽。合適的鹼性無機鈉鹽之實例包括氫氧化鈉、碳酸鈉、偏矽酸鈉、矽酸鈉、磷酸鈉、鋁酸鈉、硼酸鈉、或其二或多者之混合物。在一個具體實例中，鹼性無機鈉鹽包含NaOH。在另一個具體實例中，鹼性無機鈉鹽為NaOH。亦可使用KOH或鉀鹽。因此，本文揭示包含固體漂白劑、水及鹼性化合物之組成物，該鹼性化合物包含氫氧化鈉、碳酸鈉、偏矽酸鈉、矽酸鈉、磷酸鈉、鋁酸鈉、硼酸鈉、或其二或多者之混合物，其中在製備固體漂白劑期間並無製備鹼性化合物。較佳地，鹼性化合物包括氫氧化鈉。

【0056】 已發現，將額外的鹼性無機鈉鹽（諸如氫氧化鈉）添加至濕漂白劑餅中，以賦予漂白劑額外的穩定性。在一個具體實例中，添加小於5 wt%或小於3 wt%或小於2 wt%或大於0.5 wt%之氫氧化鈉。為清楚起見，所添加之鹼性鈉鹽可為液體、固體或其組合。液體鹼性鈉鹽之實例為50 wt%溶液或高於50 wt%溶液。在一個具體實例中，溶液之濃度為25-65 wt%溶液。在一個具體實例中，使用至少35 wt%之水性鹼性鈉鹽。在另一個具體實例中，使用至少50 wt%。或者，使用50 wt%之水性鹼性鈉鹽。固體鹼性鈉鹽（諸如固體NaOH）可商購獲得。

【0057】 鹼性鈉鹽不為漂白劑製造反應之一部分。反之，該鹼性鈉鹽在

漂白劑製造反應之外。為清楚起見，鹼性鈉鹽係在其形成之後添加至高度濃縮漂白劑中。但應注意，若自漂白劑製備方法中將NaOH回收及/或分離及/或再循環，則可將其添加至漂白劑中或與新鮮的鹼性鈉鹽組合，然後再添加至漂白劑中。雖然可將大於10%之過量之鹼性鈉鹽添加至經濃縮之漂白劑中，但典型地使用小於10 wt%。在一個具體實例中，可使用小於約5 wt%之鹼性鈉鹽。在另一個具體實例中，可使用大於0.5 wt%之鹼性鈉鹽。在一個具體實例中，鹼之濃度，例如在製備固體漂白劑期間未製備之氫氧化鈉之濃度，小於4重量%。更佳地，鹼之濃度小於約3 wt%或小於約2.5 wt%。又更佳地，使用約1.5 wt%至2.5 wt%之鹼性鈉鹽。在另一個具體實例中，使用2 wt%。在又另一個具體實例中，將50 wt%水性NaOH之約2 wt%添加至漂白劑中。可藉由添加氫氧化鈉作為50 wt%溶液或作為具有基本上相同的結果之經研磨之固體氫氧化鈉來產生該產物。固體漂白劑組成物進一步包含約1-5 wt%之NaCl。

【0058】 圖2顯示使用固體漂白劑之儲存實驗之結果，並且與漂白劑溶液之已知分解速率進行了比較。對於所有儲存實驗，將漂白劑在5°C下在單獨的容器中儲存50至200天之時間。在每個採樣區間，打開容器，稱重並且溶解在已知量之去離子水中，然後進行分析，然後計算所測量之次氯酸鹽含量，調整稀釋度。藉由採取樣品並且使其與碘化鉀之緩衝溶液反應，然後用標準硫代硫酸鈉溶液滴定所得混合物之至少一部分來分析次氯酸鈉。

【0059】 如圖1所示，在一個具體實例中，該方法之基本流如下：

【0060】 將苛性鈉（NaOH，較佳濃度為50%或大於50%）饋入至高強度漂白劑反應器（氯化器）。（流1）

【0061】 亦將氯（濕氣或乾液）饋入至氯化器（流2）。氯及NaOH反應形成NaCl及NaOCl。如上所述，該反應為放熱的，反應器中之溫度亦如上所述。隨著反應之進行，NaCl開始沉澱，典型地在沉降區中沉澱。經沉澱之NaCl

及水性NaOCl之混合物離開反應器（流3）並且進入離心機，其中移除固體NaCl（流4）。若需要，可調節該材料之溫度以便於移除NaCl。將離開離心機之一些（若不為全部）水性NaOCl再循環至氯化器（流5），同時分離固體NaCl。儘管未在圖1中示出，但可處理NaOCl水溶液以調節其溫度。典型地，將水性NaOCl冷卻之後再循環至氯化器。

【0062】 隨著反應之進行，將材料取出，冷卻並且再循環至氯化器（流6）。較佳地，如上所述，將反應器保持在接近恆定的溫度。

【0063】 當形成強漂白劑時，其離開氯化器（流7）並且進入拋光水萃取器（Polishing Hydroclone），其中自強漂白劑中移除額外的固體。含有額外的固體之材料典型地離開水萃取器底部並且再循環至氯化器（流8）。若需要，丟棄離開水萃取器底部之一些或全部材料。若以此方式設計反應器以提供足夠的氯化鈉分離，則使用拋光水萃取器為視需要選用的。若不使用拋光水萃取器，則離開反應器之流（流7）進入結晶器。儘管未在圖1中示出，但可將離開反應器之流（流7）在進入結晶器之前冷卻或部分冷卻。若不使用拋光水萃取器，則沒有流進入其中，並且沒有流可再循環至其中。

【0064】 離開水萃取器頂部之材料（流9）進入結晶器，其中形成NaOCl五水合物晶體。然後可在碎化裝置（例如浸漬器或其他裝置）中碎化晶體，以減小晶體之尺寸。將離開浸漬器之液體及視需要選用之一些固體（流10）冷卻並且再循環至結晶器（流11）。然後將經碎化之晶體送至過濾裝置，諸如真空過濾裝置（流12）。然後分離所欲之NaOCl五水合物（流13）。可將剩餘弱漂白劑再循環至氯化器（流14）、結晶器（流15）或其組合。此外，可沖洗其全部或部分（流16）。

【0065】 取決於被送去之位置，可將至少一些弱漂白劑進行溫度調節、加熱或冷卻。

【0066】 若必要或需要，可在以下一或多個位置中將水饋入至該方法。在氯化器之前，可將其添加至反應器循環及冷卻迴路中；將其添加至結晶器中；其可用作真空過濾裝置中之洗液；其可作為離心機之清洗劑；及/或作為在該方法結束時分離之漂白劑產物之稀釋劑。當添加水時，不應含有任何會催化或加速漂白劑分解之化合物。例如，較佳將鈷及/或鎳排除在水之外。最佳地，在此等位置中之任一者處皆不會將水添加至方法中。

【0067】 如圖1所示，可將各種再流循環至氯化器或該方法之其他部分。典型地，將流再循環至反應器或該方法之其他部分降低了成本並且為環境友好的。

【0068】 藉由本文所揭示之方法所製造之含漂白劑之組成物可作為可泵送之糊劑或漿液而被裝載及卸載，或者其可作為填充密度為至少0.9 gms/cc之固體處理。漿液可含有大於25 wt%次氯酸鈉，並且固體形式可具有高達45 wt%之濃度，因此運輸重量及體積約等於或小於習知藉由50%氫氧化鈉及氯之反應所製造之等效漂白劑。

【0069】 本文所揭示之漿液在5°C下在至少200天之時間段內為穩定的，而不會損失超過其含有之次氯酸鹽值之5%。並且在5°C之溫度下儲存之後，漂白劑分解形成之氯酸鹽低於儲存在5°C下之含有15%次氯酸鈉之習知漂白劑中所含有之氯酸鹽之量。並且可將漿液及固體稀釋以製造各種實際使用濃度之漂白劑，作為工業或商業漂白劑產物。此外，可用商業上所需之總鹼度及過量之氫氧化鈉之程度，以及氯酸鈉所欲之低程度而獲得此等經稀釋之組成物。

【0070】 藉由本文所揭示之方法所製造之固體形式之漂白劑在儲存時不形成硬餅，並且可用施加到包裝外部之每線性英寸小於約10磅之力破壞。此外，產物中所含之液體在儲存時不會與固體分離，因此產物保持均勻。在一些具體實例中，固體漂白劑之氯酸鹽含量小於約500 ppm。

【0071】 本文所揭示之方法可在使用鹽及電以製造氯及苛性鈉之位置處大規模地進行。與其他較少濃縮之漂白劑溶液相比，可將所得之固體漂白劑以較低的運輸成本運輸更長的距離。自氯及苛性鈉中以高產率製造固體漂白劑。其可作為經濃縮之漂白劑溶液出售，但副產物佔反應中所製造之次氯酸鈉總量之小於約10%。

【0072】 可連續操作本文所揭示之方法，此實質上增加了專用於該目的之設備之利用率。並且該方法可在不污染所用之管線及熱交換器之情況下運行每次至少數個小時。雖然此等方法利用電力，例如用於泵送、碎化及冷藏，但該使用經最小化。本文所揭示之方法之副產物可作為經濃縮之漂白劑溶液出售。此等副產物典型地佔所製造之次氯酸鈉總量之小於約10%。

定義

【0073】 當介紹在本文所描述之具體實例之元件時，冠詞“一（a）”及“一（an）”以及“該（the）”及“該（said）”旨在意指存在一或多個元件。術語“包含（comprising）”及“包括（including）”及“具有（having）”旨在包括及意指可存在除了所列元件之外之其他元件。

實施例

【0074】 以下實施例說明了本發明之各種具體實例。

實施例1

【0075】 在實施例1中，藉由自含有3.5%氫氧化鈉之漂白劑溶液冷卻結晶，製備具有43.5 wt%之初始強度之漂白劑。將一部分固體漂白劑在高剪切混合裝置中與50 wt%之量之氫氧化鈉溶液混合，使產物含有2 wt%之氫氧化鈉，並且將次氯酸鈉含量降至42 wt%。發現該材料具有非常一致的分析並且以其41.90%之原始濃度每天0.027%之平均速率損失強度。藉由每周至少一次總共200天之採集之漂白劑之分析數據點之線性回歸測量分解速率。如在漂白劑領

域中通常實施之方式，藉由溶解整個儲存之漂白劑樣品並且使用碘化鉀/硫代硫酸鈉滴定法進行分析。

實施例2

【0076】 在實施例2中，使用與實施例1相同的起始材料進行漂白劑之製備，不同之處在於加入固體99%氫氧化鈉以實現與實施例1中相同的2%氫氧化鈉添加量，但具有稍微稀釋之次氯酸鈉。在該實施例中所製造之產物具有一致的分析並且以其42.87 wt%-之原始濃度每天0.034%-之平均速率損失強度。

實施例3

【0077】 在實施例3中，以與實施例1相同的方式製備漂白劑，不同之處在於不將額外的氫氧化鈉添加至漂白劑晶體中。儲存期間漂白劑樣品之分析顯示出高程度之可變性，並且其原始濃度為43.5%，平均分解速率為每天0.19%。因此，未添加之材料之分解率比實施例1高7.0倍，比實施例2高5.6倍。

實施例4

【0078】 在實施例4中，如實施例1中製備漂白劑，不同之處在於添加4%-之氫氧化鈉。分解速率測量為其原始濃度為40.57%，分解速率為每天0.055%。

實施例5

【0079】 在實施例5中，如實施例2中製備漂白劑產物，不同之處在於添加4%-之固體氫氧化鈉。分解速率測量為其原始濃度為41.59%，分解速率為每天0.092%。

實施例6

【0080】 使用本文所揭示之方法所製造之三批漂白劑產物之代表性數據。水含量自樣品10增加至樣品12。

樣品#	NaOCl wt% (餅)	ClO ₃ - ppm (餅)	ClO ₃ /NaOCl比例
10	44.32	241.1	5.4
11	44.07	292.1	6.6
12	43.91	323.4	7.4

【0081】 上表中之數據說明具有較高水分含量之樣品傾向於具有較高的氯酸鹽濃度，此增加了氯酸鹽與次氯酸鹽之比例。

【0082】 所有上述實施例顯示，與不添加額外的漂白劑之漂白劑相比，添加額外的鹼至經濃縮之漂白劑中提供了具有改良的穩定性之漂白劑材料。換言之，含有額外的氫氧化鈉之漂白劑組成物之分解速率小於不含任何添加之氫氧化鈉之漂白劑組成物之分解速率。

【0083】 已知在先前技術中已知之在5°C下儲存之具有低鹽含量之漂白劑溶液之穩定性（其中起始濃度為22 wt%次氯酸鈉（與上述實施例中之漂白劑相比，該濃度顯著較少濃縮））損失其初始強度之每天約0.08%。同樣藉由參考，已知在沒有氯化鈉沉澱之情況下所製造之漂白劑溶液（即等莫耳漂白劑溶液）在5°C下儲存之起始濃度為16%，其初始強度每天損失約0.092%。

反例：藉由質量平衡所建模之第一單程方法

【0084】 在製造漂白劑並且將鹽結晶之反應器中，饋入氯氣及約35.5%之經稀釋之氫氧化鈉並且將其反應以在25°C下製造含有28.4%次氯酸鈉、0.4%氯酸鈉及7.8%氯化鈉之漂白劑溶液。在該反應器中鹽沉澱並且將其藉由過濾移除。藉由該方法所移除之鹽餅含有約30%之夾帶在固體中之反應器液體。將經過濾之反應器溶液饋入至冷卻結晶步驟，其中獲得0°C之最終溫度並且製造次氯酸鈉五水合物晶體。然後將經沉澱之晶體在含有9%母液及作為次氯酸鈉之次氯酸鹽總濃度為43 wt%之固體漂白劑產物中濾出。剩餘的母液含有17.1%之次氯酸鈉及13.1%之氯化鈉以及0.67%之氯酸鈉。可將該液體稀釋至標準12%或15%溶液，並且具有與等莫耳漂白劑相似之次氯酸鹽與氯化物之比例。在該實施例中，固體漂白劑產物基於氯之總產率為57.9%，總漂白劑產率為氯之90.5%。溶液漂白劑副產物之組成含有超過所欲濃度之氯酸鈉以用於飲用水應用。

反例2：藉由質量平衡所建模之第二單程方法

【0085】 在製造漂白劑並且將鹽結晶之反應器中，饋入氯氣及約36.5%之經稀釋之氫氧化鈉並且將其反應以在25°C下製造含有28.4%次氯酸鈉、0.4%氯酸鈉及7.8%氯化鈉之漂白劑溶液。在該反應器中鹽沉澱並且將其藉由過濾移除。藉由該方法所移除之鹽餅含有約30%之夾帶在固體中之反應器液體。將經過濾之反應器溶液饋入至冷卻結晶步驟，其中獲得-5°C之最終溫度並且製造次氯酸鈉五水合物晶體。然後將經沉澱之晶體在含有9%母液及作為次氯酸鈉之次氯酸鹽總濃度為43 wt%之固體漂白劑產物中濾出。剩餘的母液含有14.4%之次氯酸鈉及14.1%之氯化鈉以及0.72%之氯酸鈉。該液體不能稀釋至標準12%或15%溶液，因為次氯酸鹽與氯化物之比例低於標準等莫耳漂白劑之比例。在該實施例中，固體漂白劑產物基於氯之總產率為62.5%，但總漂白劑產率亦為62.5%，因為該副產物流在商業上為無用的。

【0086】 已詳細描述本發明，顯而易見的是，在不脫離所附申請專利範圍所定義之本發明之範圍之情況下，可進行修改及變化。

【符號說明】**【0087】**



201942048

【發明摘要】

【中文發明名稱】 用於產生高濃度漂白漿的方法

【英文發明名稱】 PROCESS FOR PRODUCING A HIGHLY
CONCENTRATED BLEACH SLURRY

【中文】

本文揭示用於製造高度濃縮漂白劑漿液之方法，該漿液含有在次氯酸鈉飽和液相中之固體次氯酸鈉五水合物晶體之混合物以及含有氫氧化鈉或其他鹼性穩定劑。本文亦揭示展現增強穩定性之漂白劑漿液及組成物。

【英文】

Disclosed herein are processes for producing highly concentrated bleach slurries containing a mixture of crystals of solid sodium hypochlorite pentahydrate in a liquid phase saturated in sodium hypochlorite and containing sodium hydroxide or other alkaline stabilizers. Bleach slurries and compositions exhibiting enhanced stability are also disclosed.

【指定代表圖】 圖1

【代表圖之符號簡單說明】

- 1 流
- 2 流
- 3 流
- 4 流
- 5 流

- 6 流
- 7 流
- 8 流
- 9 流
- 10 流
- 11 流
- 12 流
- 13 流
- 14 流
- 15 流
- 16 流

【特徵化學式】

無

【發明申請專利範圍】

【第1項】一種製備漂白劑之方法，該方法包含：

在反應器中製造包含氫氧化鈉、水及氯之混合物；

形成強漂白劑及NaCl，其中至少一些NaCl為固體；

將強漂白劑與至少一些固體NaCl分離，並且自反應器中移除包含至少一些固體NaCl之材料；

在冷卻器中冷卻強漂白劑，得到經冷卻之強漂白劑；

將該經冷卻之強漂白劑引入至漂白劑結晶器中，其中形成至少一些漂白劑晶體；

包含經冷卻之強漂白劑及漂白劑晶體之流離開該漂白劑結晶器，並且該流之至少一部分進入分離器，其中至少一些漂白劑晶體與該流之剩餘部分分離。

【第2項】如請求項1所述之方法，其中該氫氧化鈉之濃度為50 wt%或高於50 wt%。

【第3項】如請求項1或2所述之方法，其中該氯為濕氣或乾液。

【第4項】如請求項1至3中任一項所述之方法，其中該反應器係在與該漂白劑結晶器之溫度相比較高之溫度下運行。

【第5項】如請求項1至4中任一項所述之方法，其中將該反應器維持在低於35°C之溫度下，或低於約25°C之溫度下，或約15°C至約20°C之溫度下。

【第6項】如請求項1至5中任一項所述之方法，其中該經冷卻之強漂白劑之溫度為約15°C或高於約15°C。

【第7項】如請求項1至6中任一項所述之方法，其中該漂白劑結晶器內側之溫度為約0°C。

【第8項】如請求項1至7中任一項所述之方法，其中該冷卻器為板框式冷卻器、殼管式冷卻器或真空蒸發冷卻器。

【第9項】如請求項1至8中任一項所述之方法，其中該漂白劑結晶器為殼管式熱交換器或刮壁式熱交換器。

【第10項】如請求項1至9中任一項所述之方法，其中在該反應器中，相對於氯，存在過量之氫氧化鈉。

【第11項】如請求項1至10中任一項所述之方法，其中在移除至少一些固體NaCl之後，在強漂白劑中存在1 wt%至6 wt%過量之氫氧化鈉。

【第12項】如請求項11所述之方法，其中在移除至少一些固體NaCl之後，在強漂白劑中存在3 wt%至4 wt%過量之氫氧化鈉。

【第13項】如請求項1至12中任一項所述之方法，其中該氯為液體氯。

【第14項】如請求項1至13中任一項所述之方法，其中藉助於沉降、或離心機、或過濾器、或其二或多者之組合自反應器中移除固體NaCl。

【第15項】如請求項14所述之方法，其中使用傾析式離心機及/或篩碗式離心機。

【第16項】如請求項1至15中任一項所述之方法，其中強漂白劑在該反應器中之停留時間為約0.25至約5小時，其中停留時間為該反應器之液體填充體積除以自其移除之一些NaCl之強漂白劑之流速之比例。

【第17項】如請求項1至16中任一項所述之方法，其中強漂白劑在該反應器中之停留時間為約0.5至約2小時。

【第18項】如請求項1至17中任一項所述之方法，其中過濾包含漂白劑及漂白劑結晶之該流。

【第19項】如請求項18所述之方法，其中藉由真空過濾過濾包含漂白劑及漂白劑結晶之該流。

【第20項】如請求項18或19所述之方法，其中該漂白劑結晶含有小於5%之液體。

【第21項】如請求項1至20中任一項所述之方法，其中將該經冷卻之強漂白劑之一部分再循環至該反應器。

【第22項】如請求項1至21中任一項所述之方法，其中將離開該漂白劑結晶器之包含經冷卻之強漂白劑及漂白劑晶體之該流之一部分再循環至該漂白劑結晶器。

【第23項】如請求項22所述之方法，其中在再循環至該漂白劑結晶器之前，將離開該漂白劑結晶器之強漂白劑及漂白劑晶體冷卻。

【第24項】如請求項1至23中任一項所述之方法，其中在將至少一些漂白劑晶體與該流之剩餘部分分離之後，將該流之剩餘部分之至少一部分再循環至氯化反應器中。

【第25項】如請求項1至24中任一項所述之方法，其中將經分離之漂白劑晶體與水組合以形成漂白劑漿液產物。

【第26項】如請求項1至25中任一項所述之方法，其中將水視需要地添加至該反應器、該漂白劑結晶器、該分離器或其至少兩者之組合中。

【第27項】如請求項1至26中任一項所述之方法，其中將漂白劑晶體碎化。

【第28項】如請求項27所述之方法，其中經碎化之漂白劑晶體之長度與直徑之比例低於約5至1。

【第29項】一種漂白劑，其係如請求項1至28中任一項所述之方法所製造。

【第30項】一種組成物，其包含固體漂白劑、水及鹼性化合物，該鹼性化合物包含氫氧化鈉、碳酸鈉、偏矽酸鈉、矽酸鈉、磷酸鈉、鋁酸鈉、硼酸鈉、或其二或多者之混合物，其中在製備該固體漂白劑期間並無製備該鹼性化合物。

【第31項】如請求項33所述之組成物，其中該鹼性化合物包含氫氧化鈉。

【第32項】如請求項30或31所述之組成物，其中在製備該固體漂白劑期間不被製備之該氫氧化鈉之濃度為小於4 wt%或小於3 wt%或小於2.5 wt%。

【第33項】如請求項30至32中任一項所述之組成物，其中在製備該固體漂白劑期間不被製備之該氫氧化鈉在將其添加至組成物時為固體。

【第34項】如請求項30至33中任一項所述之組成物，其中在製備該固體漂白劑期間不被製備之該氫氧化鈉在將其添加至組成物時為溶液。

【第35項】如請求項34所述之組成物，其中在製備該固體漂白劑期間不被製備之該氫氧化鈉之溶液含有50 wt%之氫氧化鈉。

【第36項】如請求項30至35中任一項所述之組成物，其中該組成物之分解速率低於不含任何添加之氫氧化鈉之漂白劑組成物之分解速率。

【第37項】如請求項30至36中任一項所述之組成物，其中該組成物進一步包含約1-5 wt%之NaCl。

【發明圖式】

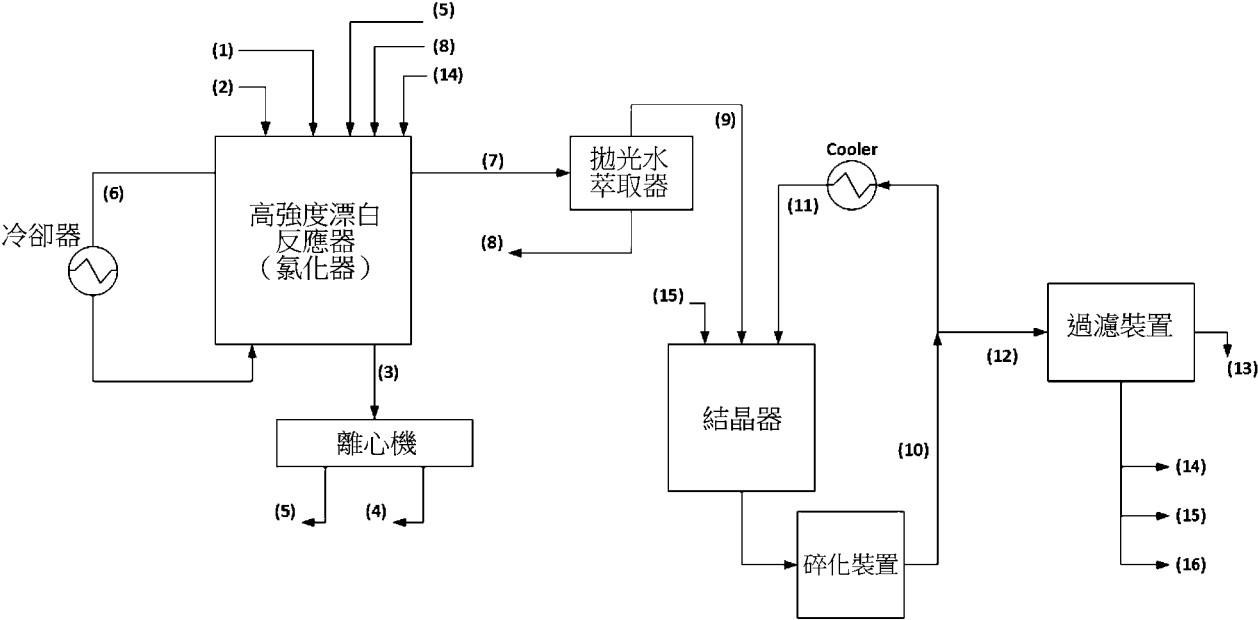


圖1

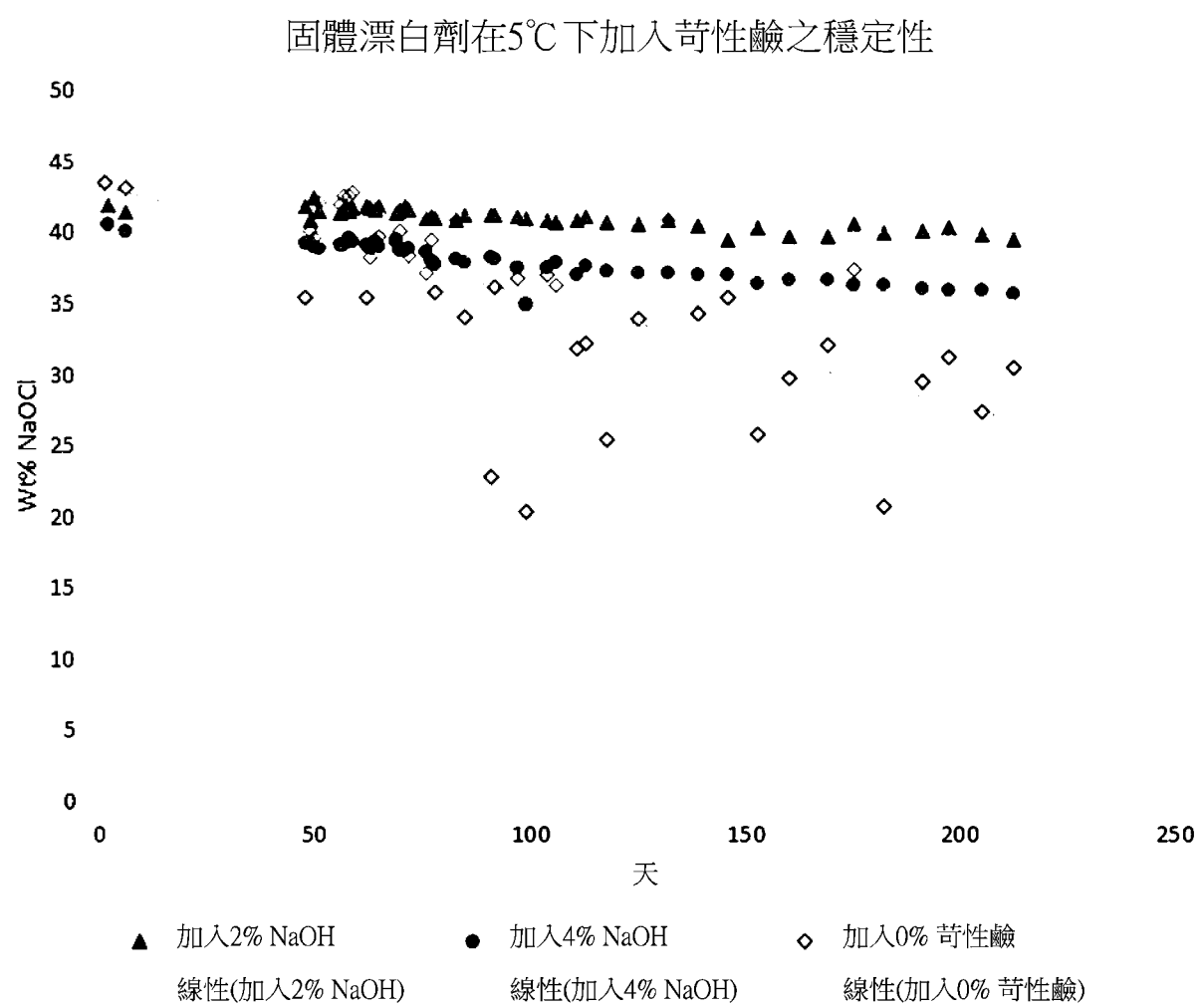


圖2

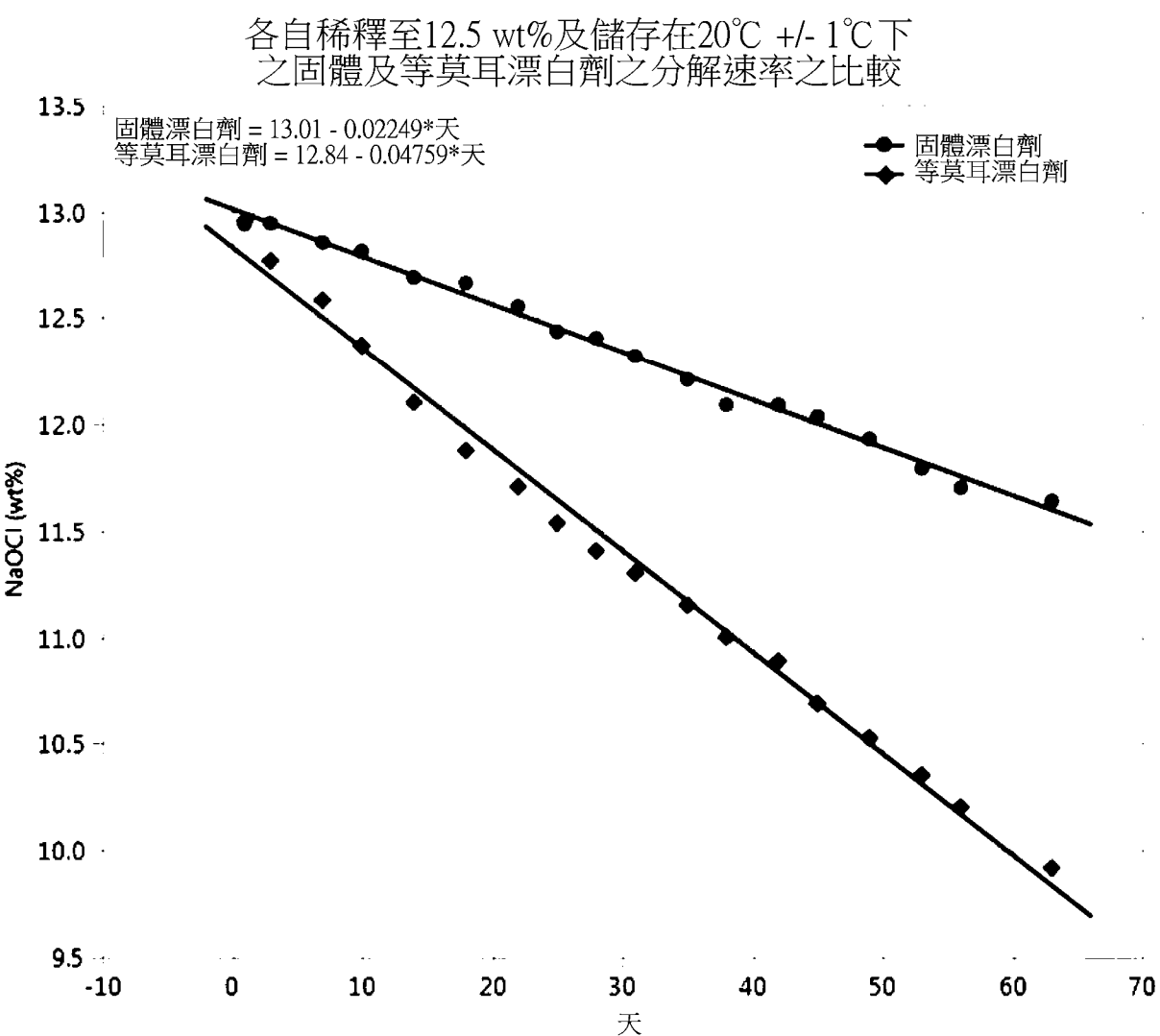


圖3

固體漂白劑分解速率與苛性鹼程度之關係
10°C +/- 1.0°C

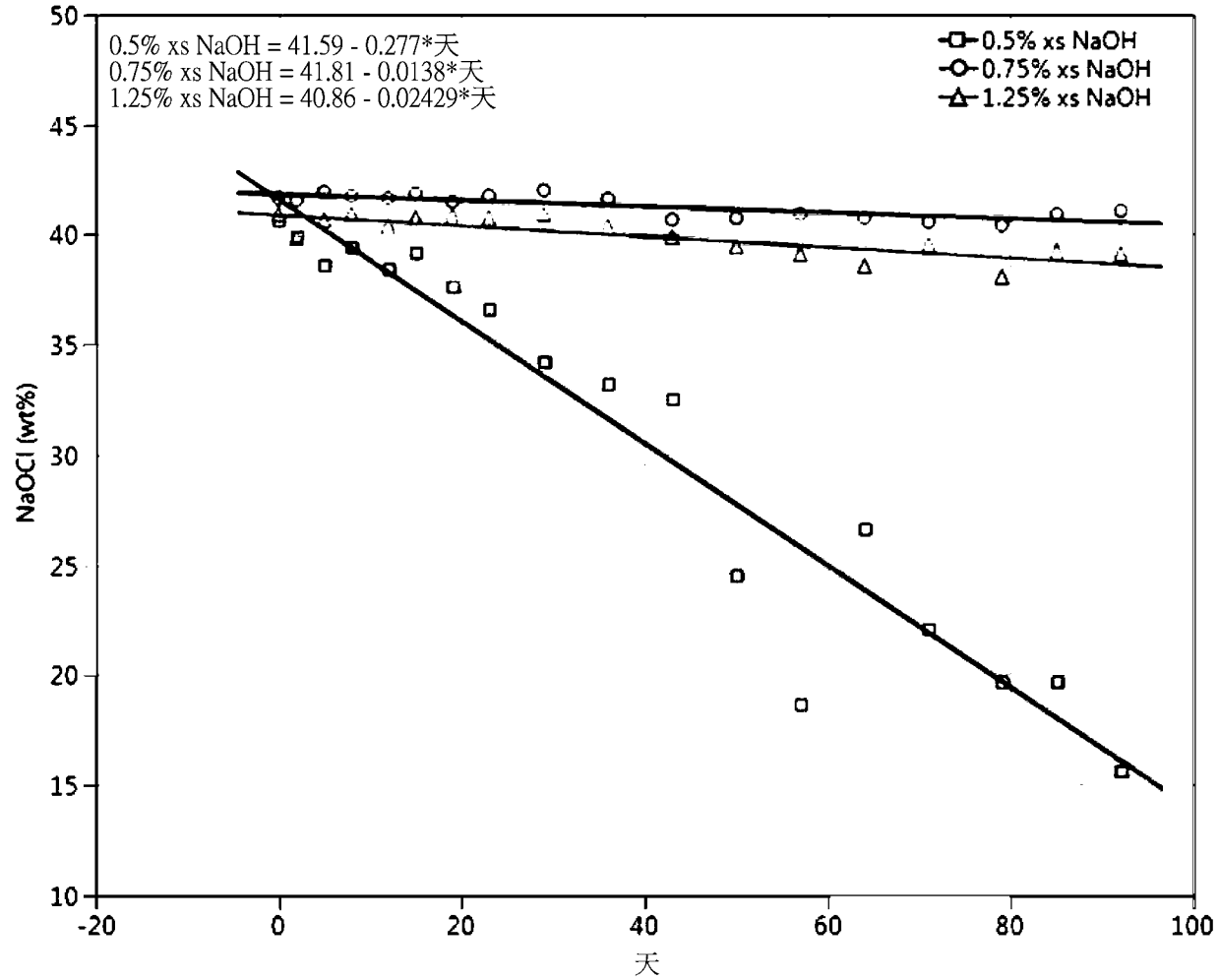


圖4

【發明說明書】

【中文發明名稱】 固體漂白劑及製造固體漂白劑的方法

【英文發明名稱】 SOLID BLEACH AND PROCESSES FOR MAKING
SOLID BLEACH

【技術領域】

【0001】 本揭示內容通常係關於高度濃縮漂白劑漿液之製備以及由此得到之高度濃縮漂白劑。

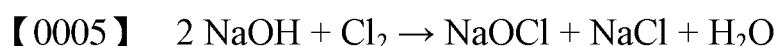
【先前技術】

【0002】 在工業、公用事業及住宅應用中，次氯酸鈉（一般稱為漂白劑）有許多用途。在許多大規模應用中，次氯酸鈉傳統上係通過添加氯及鹼至水中而原位製造。雖然在可攜式氣瓶或軌道車中運輸液化氯氣為獲得用於製造漂白劑之氯之最常見的方式，但處理、運輸及儲存液化氯之危險增加了此種方法之責任相關成本。處理液化氯氣之替代方案包括藉由電解製造氯或次氯酸鈉。電解係在未分開之電化學電池中將含氯化鈉之鹽水轉化為含有次氯酸鈉之溶液。該方法具有製造次氯酸鈉而無需單獨製造氣態氯及含有苛性鈉之溶液（其可原位進行）之優點。原位直接電解以製造漂白劑之主要缺點在於鹽與漂白劑之高轉化率不能與來自電流之漂白劑之高庫侖產率同時實現。直接電解所遭遇之另一個問題在於本申請案中之電極之壽命有限。直接電解之又另一個問題在於藉由次氯酸鹽溶液之熱分解或藉由在陽極處之次氯酸鹽之電氧化而形成非所欲之氯酸鹽。

【0003】 在膜-槽電解器中所典型進行之鹽之間接電解以製造氯及苛性鈉為實現鹽之高轉化率及高庫侖產率之手段。可在合適的反應器中將藉由此種手

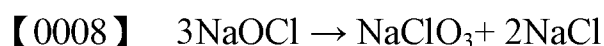
段所共同製造之氯及苛性鈉組合以製造漂白劑漿液。然而，此種間接製造漂白劑需要大量投資設備，尤其包括用於鹽水純化之設備，但亦包括用於處理氣態氯之設備。漂白劑之間接製造不太適合小型原位應用，但是為工業規模製造漂白劑之較佳的手段。典型地藉由選擇靠近發電資產之位置並且可廉價地獲得鹽來最佳化此種製造。在需要之大多數位置處藉由間接電解製造漂白劑典型地係不切實際的。漂白劑漿液之運輸受到次氯酸鈉在水中之溶解度及此等溶液之有限穩定性之限制。15-25%濃度之漂白劑漿液之運輸成本高於習知上用於製造漂白劑之反應物（50%苛性鈉及液化氯氣）之運輸成本，因為每單位次氯酸鈉運輸必須運輸更多的質量及體積。

【0004】 製造漂白劑漿液有二種不同的間接方法：第一種為等莫耳漂白方法，第二種為移除鹽方法。等莫耳方法涉及氯化反應，其中所有反應產物保留在溶液中。該反應之總體公式由下式表示：



【0006】 等莫耳方法稱為等莫耳法，因為產物中氯化鈉與次氯酸鈉之比例以莫耳計為至少1：1。在所用之商業級苛性鈉中氯酸鹽之形成及氯化鈉雜質之存在使氯化物與次氯酸鹽之比率略高於1：1。等莫耳漂白劑（equimolar bleach；EMB）具有至約16 wt%漂白劑之有限的濃度，以避免在儲存或運輸期間鹽之結晶。鹽之存在不會增加產物之價值並且增加其分解速率。

【0007】 與此種所欲之漂白劑形成反應競爭的是非所欲之漂白劑分解形成氯酸鈉：



【0009】 在等莫耳方法中，需要少量過量之鹼度來穩定產物。已知將氯快速混合到氫氧化鈉中，均勻冷卻並且在混合區中維持過量之鹼度以使氯酸鹽之形成最小化。

【0010】 當過量之氯與水反應並且漂白以產生次氯酸時發生另一種非所欲之反應：



【0012】 次氯酸促進次氯酸鹽分解成氯酸鹽。過量鹼度之存在將次氯酸轉化為次氯酸鹽，因此最小化了非所欲之氯酸鹽之形成。

【0013】 第二種方法可稱為移除鹽方法。此等方法在氯化反應期間移除鹽（藉由使其結晶然後移除固體鹽）並且其使用較少的稀釋。可形成含有多達 28 wt%漂白劑之漂白劑漿液，並且氯化物與次氯酸鹽之比例典型地小於 0.4 wt%。自此種方法中降低漂白劑之總產率為一個問題。一個問題為氯酸鹽之形成更為快速。第二個問題為需要較大的反應器，因為鹽晶體需要生長到大於 300 微米之平均尺寸，此允許其藉由沉降或過濾而被移除。由於一些漂白劑被留在濕過濾器（或離心機）鹽餅上，在鹽分離期間亦會產生一些產率損失。

【0014】 次氯酸鈉五水合物（含有次氯酸鈉及水之鹽）在低於約 25°C 之溫度下為穩定的，在約 25 至 29°C 之溫度之間熔化，並且提供強的次氯酸鈉及水之溶液。典型地，次氯酸鈉五水合物晶體為長的且呈針狀。此等晶體具有由此種晶體形狀所產生之非所欲之低總體密度。當允許與空氣接觸時，晶體亦快速地分解。例如，暴露在大氣中之晶體經過一夜分解形成稀釋液體，即使在低溫下儲存亦為如此。理論上來說，此種快速分解之發生係由於與晶體表面上之二氧化碳接觸之關係。本發明人確定，當製造出高純度之晶體並且在其表面上保留很少的液體時，晶體對空氣之存在甚至更為敏感，即其將分解。然而，本發明人亦發現，如本文所述，添加過量之鹼改良了晶體之穩定性。

【0015】 當製造含有大於約 25 wt%次氯酸鈉之漂白劑漿液時，在低於 10°C 冷卻此等溶液時可開始形成固體五水合物晶體。然而，即使在該溫度下，濃縮之漂白劑漿液亦比所欲地更快地分解。只要不存在晶種，可在低於五水合物

晶體形成及維持之平衡點之溫度下製備漂白劑漿液，而不形成五水合物。然而，在大規模運輸中，不能保證完全沒有晶種。當將漂白劑漿液冷卻至次氯酸鈉五水合物結晶並且存在晶種之溫度時，形成晶體，並且由於晶體堵塞管道及軟管，所得之結晶化之含漂白劑之材料無法容易被泵送。因此，此種含固體之材料不容易自運輸容器中移除。

【0016】 五水合物晶體之形成代表在低於約 10°C 之溫度下具有大於約25 wt%次氯酸鈉之漂白劑漿液之有效輸送及分佈之障礙。

【0017】 發展製造濃縮之漂白劑之改良方法會為有利的，因為其會有助於降低製造及/或運輸成本以及其他益處。並且製備更穩定，濃縮之漂白劑漿液及固體為所欲的，因為隨著時間之推移展現出降低的降解之材料可儲存更長的時間並且運輸更遠，此有助於降低成本。

【發明內容】

【0018】 本文揭示一種製備漂白劑之方法，該方法包含：

在反應器中製造包含氫氧化鈉、水及氯之混合物；

形成強漂白劑及NaCl，其中至少一些NaCl為固體；

將強漂白劑與至少一些固體NaCl分離，並且自反應器中移除包含至少一些固體NaCl之材料；

在冷卻器中冷卻強漂白劑，得到經冷卻之強漂白劑；

將經冷卻之強漂白劑引入至漂白劑結晶器中，其中形成至少一些漂白劑晶體；

包含經冷卻之強漂白劑及漂白劑晶體之流離開漂白劑結晶器，並且該流之至少一部分進入分離器，其中至少一些漂白劑晶體與流之剩餘部分分離。

各種循環流可用於降低成本並且促進所欲之固體漂白劑，即次氯酸鈉五水

合物之形成。

【0019】 本文亦揭示包含固體漂白劑、水及鹼性化合物之組成物，該鹼性化合物包含氫氧化鈉、碳酸鈉、偏矽酸鈉、矽酸鈉、磷酸鈉、鋁酸鈉、硼酸鈉、或其二或多者之混合物，其中在製備固體漂白劑期間沒有製備該鹼性化合物。

【0020】 下面更詳細地描述本發明之其他特徵及迭代。

【圖式簡單說明】

【0021】 圖1：為說明濃縮漂白劑方法之一個具體實例中之材料流及條件之示意圖。

【0022】 圖2：為當加入不同量之鹼至NaOCl時，wt% NaOCl對時間之圖。

【0023】 圖3為比較稀釋至12.5 wt%次氯酸鈉之等莫耳漂白劑與根據本文所述方法所製造之稀釋至12.5 wt%次氯酸鈉之固體漂白劑之分解速率之圖。在20°C +/- 1°C下所產生之數據顯示，在相同條件下，與EMB漂白劑相比，根據本文所述方法所製造之經溶解及經稀釋之次氯酸鈉五水合物之穩定性改良了2倍。所示之數據點為二個複本之平均值。

【0024】 圖4為比較根據本文所述方法所製造之固體漂白劑隨時間之穩定性之圖，其中漂白劑含有不同程度之苛性鹼。樣品儲存在10°C +/- 1°C下。

【實施方式】

【0025】 如上所述，本文揭示製備高度濃縮漂白劑漿液及穩定、高度濃縮漂白劑組成物之方法。本揭示內容之一個態樣包括在反應器中使水性NaOH與氯化劑反應，以形成漂白劑。較佳地，根據本文所述方法所製造之經分離之

漂白劑為漿液或固體漂白劑。

氯化劑

【0026】 較佳地，氯化劑為氯。氯可為氣體、液體或其混合物。氯氣可為濕氣，且氯液可為乾液。若使用氯液，則其將蒸發，此有助於冷卻反應混合物。內部及/或外部熱交換器可用於控制反應溫度。冷卻器之實例包括板框式熱交換器、殼管式熱交換器、刮壁式熱交換器及真空蒸發冷卻器。

氫氧化鈉

【0027】 水性氫氧化鈉係用於本文所揭示之方法中。典型地，氫氧化鈉之濃度為至少約10 wt%、15 wt%、20 wt%、24 wt%、25 wt%、30 wt%、35 wt%、40 wt%、45 wt%、50 wt%或高於50 wt%。可使用更高濃度之氫氧化鈉。在一個具體實例中，NaOH大於20 wt%。在另一個具體實例中，其為至少24 wt%。水性氫氧化鈉可原位製備或者可購買而得。

反應條件

【0028】 在一個具體實例中，將反應器維持在低於約30°C之溫度下。更佳地，將反應器維持在低於約25°C之溫度下。又更佳地，將反應器維持在約15°C至約20°C之溫度下。甚至更佳地，溫度為約18至約20°C。通常較佳將反應器之溫度維持在較低的溫度下而非較高的溫度下。此有助於防止強漂白劑經由形成氯酸鹽而降解。在低於約15°C之溫度下，強漂白劑將在反應器及/或冷卻器中開始形成五水合物晶體。此會使冷卻器結垢並且降低製程產率。為清楚起見，希望使五水合物晶體及NaCl之共結晶最小化，因為共結晶降低了五水合物晶體之產率。在高於約25°C，尤其高於30°C之溫度下，強漂白劑以製造非所欲之氯酸鹽程度之速率分解，此降低了產率。藉由減少反應器中氯酸鹽之形成，較少的氯酸鹽自濾液再循環中積累，使得在平衡時，在分離步驟中攜帶有固體之濾液足以完全消除濾液沖洗之要求。

【0029】 反應器中之壓力典型地接近環境壓力，或者在該方法之一個變化中，可小於環境壓力，例如，在與水性漂白劑溶液平衡之水之蒸氣壓所定義之真空下，因為反應器中沒有其他揮發性成分。真空下之典型操作值為0.2 psia。在該方法之此變化中，水蒸氣自漂白劑表面蒸發，以提供冷卻並且移除一部分氯與氫氧化鈉之反應熱。可藉由在低於環境壓力之壓力下進行反應並且進一步與一或多個外部冷卻器組合來維持反應器中之溫度。若反應係在環境壓力下進行，則通過使用冷卻器來維持溫度。

在反應器及材料流中

【0030】 當形成強漂白劑時，亦形成氯化鈉（鹽）。鹽在反應混合物中變得過飽和，並且至少一些鹽沉澱出來。若反應混合物中已存在鹽，則此有助於促進鹽之沉澱。

【0031】 典型地，反應器內強漂白劑之濃度小於約30 wt% NaOCl，或小於約25 wt% NaOCl，或大於約10 wt% NaOCl，或大於約15 wt% NaOCl。影響該濃度之變量為經再循環之漂白劑溶液與氯及/或苛性鹼之比例。

【0032】 隨著鹽（NaCl）沉澱出來，剩餘的反應混合物變得富含漂白劑。藉由自鹽中傾析反應混合物，使鹽沉降並且自反應器底部移除至少一些經沉降之鹽，使用離心機或以組合方式使用此等分離技術中之二或多者過濾反應混合物來移除鹽。用於鹽分離之較佳的離心機包括傾析式離心機、篩網渦旋機（screen-scroll）、蝸桿/篩網（worm/screen）或篩碗式離心機。固體碗式離心機可自漂白劑中快速且基本上完全移除鹽。但是當在反應器之沉降區中有效地分離鹽時，篩碗式離心機可製造具有較少液體含量之鹽餅，此改良了製程產率。當需要較厚的鹽漿液時，可使用水力旋風器濃縮鹽漿液，然後將其饋入至離心機中。篩網渦旋離心機及蝸桿篩網離心機之益處在於其能夠接受低濃度之鹽漿液。

【0033】 若需要，將至少一些強漂白劑自反應器中取出，在冷卻器中冷卻，然後再循環至反應器中。自反應器中取出之反應混合物之部分係自低固體濃度之區域中取出。通常，此為反應器之上部。

【0034】 當氯化反應器不含有沉降區時，其中鹽粒子與反應混合物分離，反應器本身較小。但在此種情況下，通過泵及冷卻器循環之漿液對泵更具磨蝕性，並且更可能使冷卻器結垢。

【0035】 典型地攪拌反應器中之反應混合物，例如藉由使用葉輪，或藉由通過使用噴嘴引入漂白劑流之射流。在一個具體實例中，噴嘴靠近反應器之底部。可使用本領域已知之其他混合或攪拌手段。亦可使用二或多種混合方法之組合。

【0036】 強漂白劑在反應器中之停留時間為約0.25至約5小時，其中停留時間為反應器之液體填充體積除以自其移除之一些NaCl之強漂白劑之流速之比例。在一個具體實例中，停留時間為0.5至2小時。為了使氯化反應器中強漂白劑之分解最小化，需要較短的停留時間。當該方法在較佳溫度範圍之低端處進行時，可使用較長的停留時間。

【0037】 過量之氫氧化鈉存在於氯化反應器中及與鹽分離之強漂白劑中。在移除鹽之後，該過量之氫氧化鈉佔液體重量之約1%至約10%，或約2%至約8%，或約3%至約6%。在一個具體實例中，在移除鹽之後，過量之氫氧化鈉佔液體重量之約3%至約4%。過量之氫氧化鈉藉由提高引入氯之混合區中反應器之pH來改良反應器之效率。當所用之過量之氫氧化鈉過低時，氯混合區域中之局部pH可低至約5至約7，並且當次氯酸鈉溶液之pH如此低時，發生快速分解。此過量之一些或全部可藉由自五水合物結晶器中再循環鹼性弱漂白劑溶液來提供。

【0038】 一旦移除至少一些固體鹽，就將強漂白劑在冷卻器中冷卻，並

且形成經冷卻之強漂白劑。冷卻器之實例包括板框式冷卻器、殼管式冷卻器及真空蒸發冷卻器。若需要，可使用二或多個冷卻器。一部分經冷卻之強漂白劑可再循環至反應器中。然後經冷卻之強漂白劑進入至漂白劑結晶器，其中形成至少一些漂白劑晶體（次氯酸鈉五水合物晶體）。經冷卻之強漂白劑之溫度為約 15°C 或高於約 15°C 。

【0039】 漂白劑結晶器與至少一個冷卻器連接，此有助於維持結晶器中之溫度。在一個具體實例中，冷卻器為殼管式熱交換器或刮壁式熱交換器中之至少一者。

【0040】 漂白劑結晶器中之溫度低於反應器中之溫度。結晶器可在低至約 -15°C 之溫度下運行，在該溫度下溶液中之水可能凍結。更常見地，結晶器在約 0°C 下操作，且離開該結晶器之材料係在約 -0.5 至 -5°C 之溫度下。

【0041】 該方法之熱平衡顯示，氯與苛性鈉反應形成次氯酸鹽（該反應為放熱的）及通過苛性鈉之稀釋熱（其亦為放熱的）而增加熱。由泵送之低效率及藉由次氯酸鹽之非所欲之分解產生了少量的熱。在結晶期間亦自次氯酸鈉五水合物之熔化熱而增加熱。典型地在二個位置（反應器冷卻器及結晶器冷卻器）中自製程中移除熱。藉由結晶冷卻器移除大部分（若不為全部）結晶熱。

【0042】 如上所述，在低於環境壓力下進行反應將致使蒸發，此亦可有助於維持反應溫度。因為該方法之熱增加幾乎全部發生在氯化反應器及其循環迴路中，所以相較於結晶器，氯化反應器在實質上較高之溫度下操作。氯化鈉之溶解度對溫度不敏感，而次氯酸鈉五水合物（漂白劑晶體）之溶解度高度依賴於溫度。此外，各固體之溶解度很大程度上取決於溶液中鈉離子之總量之濃度。由於此原因，反應器與結晶器之間之操作溫度之差異對於該方法之成功操作係至關重要的，因此在氯化反應器及其循環迴路中，主要（並且較佳僅有）氯化鈉被沉澱，而在漂白劑結晶器中，主要（並且較佳僅有）次氯酸鈉五水合

物被沉澱。雖然已顯示該方法可在很寬的溫度範圍內操作，但是最較佳的操作溫度之分離可藉由在每個冷卻迴路中發生之冷卻負載之部分來描述。當自反應器冷卻迴路中自方法移除大於約60%之熱時，反應器之操作溫度太接近結晶器之操作溫度。當反應器冷卻器出口溫度降至約15°C以下時，漂白劑晶體開始與鹽共沉澱，此為非所欲的。在另一個極端下，該方法可在結晶器冷卻器移除所有熱之情況下操作。在此種情況下，氯化反應器與漂白劑結晶器之間之溫差最大化。在漂白劑反應器操作溫度高於約40°C時，次氯酸鹽分解過高並且該方法之總產率降至90%以下。理想地，通過結晶器冷卻器移除總熱之30%至50%之間。當在結晶器中移除自該方法所移除之所有熱時，冷濾液自結晶器至反應器之循環速率控制氯化反應器之溫度。

【0043】 對於殼管式冷卻器，藉由最小化冷卻器上之溫度降低來減少冷卻器表面之結垢，但是當冷卻器為刮壁設計時，溫度下降可能更大。當結晶器冷卻器之溫度降低時，通過冷卻器之循環速率必須更大以移除熱，諸如當晶體形成時釋放之結晶熱。在一個具體實例中，使用一個以上之冷卻器。

【0044】 在一個具體實例中，氯化反應器維持在低於25°C之溫度下，更佳約15至約20°C之溫度下，並且氯化反應器典型地在約15-20°C之溫度下操作，其比漂白劑結晶器更溫暖。

【0045】 當冷卻器為殼管式冷卻器時，管之內徑大於約1 cm，並且冷卻器之管側速度大於約2米/秒。冷卻器之確切尺寸及管側速度取決於所製備之漂白劑之量。結晶器之冷卻劑可為在冷卻器套管內沸騰之冷凍劑。此種直接冷卻設計藉由減少所需之機械及/或電能輸入來最小化操作成本。

【0046】 結晶器之經沉降之固體含量為當漿液樣品在容器中沉降至少1分鐘之時間段時觀察到的體積分率，該容器使漿液之溫度變化最小化。已觀察到經沉降之固體含量大於約70%使得更可能堵塞熱交換器、泵或漿液循環管線並

且致使漿液之高黏度。在經沉降之固體含量小於約20%時，發生結晶器之過飽和，並且可能形成L/D比大於約10/1之細晶體。其對產物具有非所欲之影響。在該窗口內操作結晶器可藉由將一部分濾液循環至結晶器中或藉由將結晶器操作溫度改變為更接近氯化反應器之溫度來實現。

【0047】 然後藉由移除至少一些漂白劑晶體來處理離開結晶器之流。在一個具體實例中，移除所有漂白劑晶體。可使用重力或真空過濾來過濾流。或者，可使用離心機。真空過濾通常比重力過濾更快。過濾設備或離心機可為隔熱的，以幫助維持濾液之溫度。當使用真空過濾時，通過晶體之空氣含有二氧化碳，該二氧化碳與濾液中存在之至少一些過量之殘餘氫氧化鈉反應，並且降低結晶產物之鹼度。據信此種與二氧化碳之反應為非所欲的，因為其使產物不太穩定。使與二氧化碳之反應最小化之較佳方法為捕獲藉通過過濾器被汲取並且再循環之空氣。例如，將真空提供至過濾器之真空泵之出口返回到覆蓋過濾器外部之護罩，從而防止額外的環境空氣通過過濾器被汲取。經分離之漂白劑晶體含有少於10%之液體（不包括五水合物晶體中之水）。或者，其含有少於5%之液體（不包括五水合物晶體中之水）。可將殘餘液體漂白劑全部或部分循環至氯化反應器中。若回收任何殘餘漂白劑，則回收至少約10%。更佳將約50%至100%之殘餘液體再循環至氯化反應器。藉由再循環濾液，降低了反應器中次氯酸鈉之濃度，從而進一步降低了反應器中漂白劑之分解速率，並且使來自氯之漂白劑之總產率可能達到99%或高於99%。

【0048】 任何未循環之濾液典型地作為習知之等莫耳漂白劑出售。然而，來自反應器之過量鹼度保留在濾液中而非晶體中，因此必須使反應器中之過量鹼度最小化，以避免製造具有非所欲之高鹼度（即鹼度高於習知漂白劑溶液之用戶可接受之鹼度）之副產物流。

【0049】 當將至少一些濾液再循環時，反應器最有利地以約1%至約10%

之過量鹼度操作，以便最小化反應器中過氧化之可能性並且減少當將氯加入至反應器時所形成之氯酸鹽。已令人意外地顯示自含有1%至10%氫氧化鈉之液體中結晶出次氯酸鈉五水合物產生了具有與將用低過量鹼度所製備之漂白劑結晶相比相同的純度及更高的穩定性之產物。

【0050】 在一個具體實例中，將經分離之漂白劑晶體與來自先前過濾步驟之水及/或濾液組合，以形成漂白劑漿液產物。在一個具體實例中，將經分離之漂白劑晶體與水組合以形成漂白劑漿液產物。在另一個具體實例中，將漂白劑晶體與來自先前過濾步驟之濾液組合。

【0051】 在上述方法中，將水視需要地添加至反應器、漂白劑結晶器、分離器或其至少兩者之組合中。技術人員將理解例如需要水以維持較低黏度及/或促進反應之情況。通過添加反應物及視需要選用之水進入該方法之總水量必須等於產物流中留下之水。熟練之操作者藉由沖洗一部分濾液（如上所述）來最好地維持此種水平衡，以製造副產物漂白劑漿液。藉由最小化水添加並且僅使用大於40 wt% NaOH，較佳至少50 wt% NaOH之苛性鈉，理想地使副產物製造最小化。

晶體

【0052】 可藉由碎化來減小晶體之尺寸。此將提供漿液，其可使用軟管、管道及處理習知漂白劑時典型所用之其他設備來泵送及/或轉移。使用本領域已知之手段，諸如機械破碎、研磨、高剪切混合、磨蝕或其二或多者之組合，可減小晶體之尺寸，尤其其之長度。進行晶體研磨以使黏度最小化。

【0053】 在一個具體實例中，五水合物晶體之長度與直徑之比例低於約5：1。在另一個具體實例中，該比例小於約4：1，此有助於確保製造可泵送之漿液。在L/D比例高於約5：1時，漿液流動性較差。潛在地，可確定結晶製程條件，其將製造所欲之晶體形狀而無需機械步驟。在一個具體實例中，已製造

或處理晶體以使長度與直徑（L/D）之比例小於4：1。

【0054】 發現圓形晶體流動性更好並且具有比非圓形晶體更低的黏度。製備圓形晶體之一種方法為使晶體經受高剪切混合，從而使晶體之角落脫落，使其變得更圓潤。

成分

【0055】 雖然已發現當自含有約1%至約5%過量氫氧化鈉之液體中沉澱出次氯酸鈉五水合物晶體時相對穩定，但令人驚訝的是，藉由添加在漂白劑製備期間不存在之額外的鹼來實現進一步之穩定性益處。可使用其他鹼性無機鈉鹽。合適的鹼性無機鈉鹽之實例包括氫氧化鈉、碳酸鈉、偏矽酸鈉、矽酸鈉、磷酸鈉、鋁酸鈉、硼酸鈉、或其二或多者之混合物。在一個具體實例中，鹼性無機鈉鹽包含NaOH。在另一個具體實例中，鹼性無機鈉鹽為NaOH。亦可使用KOH或鉀鹽。因此，本文揭示包含固體漂白劑、水及鹼性化合物之組成物，該鹼性化合物包含氫氧化鈉、碳酸鈉、偏矽酸鈉、矽酸鈉、磷酸鈉、鋁酸鈉、硼酸鈉、或其二或多者之混合物，其中在製備固體漂白劑期間並無製備鹼性化合物。較佳地，鹼性化合物包括氫氧化鈉。

【0056】 已發現，將額外的鹼性無機鈉鹽（諸如氫氧化鈉）添加至濕漂白劑餅中，以賦予漂白劑額外的穩定性。在一個具體實例中，添加小於5 wt%或小於3 wt%或小於2 wt%或大於0.5 wt%之氫氧化鈉。為清楚起見，所添加之鹼性鈉鹽可為液體、固體或其組合。液體鹼性鈉鹽之實例為50 wt%溶液或高於50 wt%溶液。在一個具體實例中，溶液之濃度為25-65 wt%溶液。在一個具體實例中，使用至少35 wt%之水性鹼性鈉鹽。在另一個具體實例中，使用至少50 wt%。或者，使用50 wt%之水性鹼性鈉鹽。固體鹼性鈉鹽（諸如固體NaOH）可商購獲得。

【0057】 鹼性鈉鹽不為漂白劑製造反應之一部分。反之，該鹼性鈉鹽在

漂白劑製造反應之外。為清楚起見，鹼性鈉鹽係在其形成之後添加至高度濃縮漂白劑中。但應注意，若自漂白劑製備方法中將NaOH回收及/或分離及/或再循環，則可將其添加至漂白劑中或與新鮮的鹼性鈉鹽組合，然後再添加至漂白劑中。雖然可將大於10%之過量之鹼性鈉鹽添加至經濃縮之漂白劑中，但典型地使用小於10 wt%。在一個具體實例中，可使用小於約5 wt%之鹼性鈉鹽。在另一個具體實例中，可使用大於0.5 wt%之鹼性鈉鹽。在一個具體實例中，鹼之濃度，例如在製備固體漂白劑期間未製備之氫氧化鈉之濃度，小於4重量%。更佳地，鹼之濃度小於約3 wt%或小於約2.5 wt%。又更佳地，使用約1.5 wt%至2.5 wt%之鹼性鈉鹽。在另一個具體實例中，使用2 wt%。在又另一個具體實例中，將50 wt%水性NaOH之約2 wt%添加至漂白劑中。可藉由添加氫氧化鈉作為50 wt%溶液或作為具有基本上相同的結果之經研磨之固體氫氧化鈉來產生該產物。固體漂白劑組成物進一步包含約1-5 wt%之NaCl。

【0058】 圖2顯示使用固體漂白劑之儲存實驗之結果，並且與漂白劑溶液之已知分解速率進行了比較。對於所有儲存實驗，將漂白劑在5°C下在單獨的容器中儲存50至200天之時間。在每個採樣區間，打開容器，稱重並且溶解在已知量之去離子水中，然後進行分析，然後計算所測量之次氯酸鹽含量，調整稀釋度。藉由採取樣品並且使其與碘化鉀之緩衝溶液反應，然後用標準硫代硫酸鈉溶液滴定所得混合物之至少一部分來分析次氯酸鈉。

【0059】 如圖1所示，在一個具體實例中，該方法之基本流如下：

【0060】 將苛性鈉（NaOH，較佳濃度為50%或大於50%）饋入至高強度漂白劑反應器（氯化器）。（流1）

【0061】 亦將氯（濕氣或乾液）饋入至氯化器（流2）。氯及NaOH反應形成NaCl及NaOCl。如上所述，該反應為放熱的，反應器中之溫度亦如上所述。隨著反應之進行，NaCl開始沉澱，典型地在沉降區中沉澱。經沉澱之NaCl

及水性NaOCl之混合物離開反應器（流3）並且進入離心機，其中移除固體NaCl（流4）。若需要，可調節該材料之溫度以便於移除NaCl。將離開離心機之一些（若不為全部）水性NaOCl再循環至氯化器（流5），同時分離固體NaCl。儘管未在圖1中示出，但可處理NaOCl水溶液以調節其溫度。典型地，將水性NaOCl冷卻之後再循環至氯化器。

【0062】 隨著反應之進行，將材料取出，冷卻並且再循環至氯化器（流6）。較佳地，如上所述，將反應器保持在接近恆定的溫度。

【0063】 當形成強漂白劑時，其離開氯化器（流7）並且進入拋光水萃取器（Polishing Hydroclone），其中自強漂白劑中移除額外的固體。含有額外的固體之材料典型地離開水萃取器底部並且再循環至氯化器（流8）。若需要，丟棄離開水萃取器底部之一些或全部材料。若以此方式設計反應器以提供足夠的氯化鈉分離，則使用拋光水萃取器為視需要選用的。若不使用拋光水萃取器，則離開反應器之流（流7）進入結晶器。儘管未在圖1中示出，但可將離開反應器之流（流7）在進入結晶器之前冷卻或部分冷卻。若不使用拋光水萃取器，則沒有流進入其中，並且沒有流可再循環至其中。

【0064】 離開水萃取器頂部之材料（流9）進入結晶器，其中形成NaOCl五水合物晶體。然後可在碎化裝置（例如浸漬器或其他裝置）中碎化晶體，以減小晶體之尺寸。將離開浸漬器之液體及視需要選用之一些固體（流10）冷卻並且再循環至結晶器（流11）。然後將經碎化之晶體送至過濾裝置，諸如真空過濾裝置（流12）。然後分離所欲之NaOCl五水合物（流13）。可將剩餘弱漂白劑再循環至氯化器（流14）、結晶器（流15）或其組合。此外，可沖洗其全部或部分（流16）。

【0065】 取決於被送去之位置，可將至少一些弱漂白劑進行溫度調節、加熱或冷卻。

【0066】 若必要或需要，可在以下一或多個位置中將水饋入至該方法。在氯化器之前，可將其添加至反應器循環及冷卻迴路中；將其添加至結晶器中；其可用作真空過濾裝置中之洗液；其可作為離心機之清洗劑；及/或作為在該方法結束時分離之漂白劑產物之稀釋劑。當添加水時，不應含有任何會催化或加速漂白劑分解之化合物。例如，較佳將鈷及/或鎳排除在水之外。最佳地，在此等位置中之任一者處皆不會將水添加至方法中。

【0067】 如圖1所示，可將各種再流循環至氯化器或該方法之其他部分。典型地，將流再循環至反應器或該方法之其他部分降低了成本並且為環境友好的。

【0068】 藉由本文所揭示之方法所製造之含漂白劑之組成物可作為可泵送之糊劑或漿液而被裝載及卸載，或者其可作為填充密度為至少0.9 gms/cc之固體處理。漿液可含有大於25 wt%次氯酸鈉，並且固體形式可具有高達45 wt%之濃度，因此運輸重量及體積約等於或小於習知藉由50%氫氧化鈉及氯之反應所製造之等效漂白劑。

【0069】 本文所揭示之漿液在5°C下在至少200天之時間段內為穩定的，而不會損失超過其含有之次氯酸鹽值之5%。並且在5°C之溫度下儲存之後，漂白劑分解形成之氯酸鹽低於儲存在5°C下之含有15%次氯酸鈉之習知漂白劑中所含有之氯酸鹽之量。並且可將漿液及固體稀釋以製造各種實際使用濃度之漂白劑，作為工業或商業漂白劑產物。此外，可用商業上所需之總鹼度及過量之氫氧化鈉之程度，以及氯酸鈉所欲之低程度而獲得此等經稀釋之組成物。

【0070】 藉由本文所揭示之方法所製造之固體形式之漂白劑在儲存時不形成硬餅，並且可用施加到包裝外部之每線性英寸小於約10磅之力破壞。此外，產物中所含之液體在儲存時不會與固體分離，因此產物保持均勻。在一些具體實例中，固體漂白劑之氯酸鹽含量小於約500 ppm。

【0071】 本文所揭示之方法可在使用鹽及電以製造氯及苛性鈉之位置處大規模地進行。與其他較少濃縮之漂白劑溶液相比，可將所得之固體漂白劑以較低的運輸成本運輸更長的距離。自氯及苛性鈉中以高產率製造固體漂白劑。其可作為經濃縮之漂白劑溶液出售，但副產物佔反應中所製造之次氯酸鈉總量之小於約10%。

【0072】 可連續操作本文所揭示之方法，此實質上增加了專用於該目的之設備之利用率。並且該方法可在不污染所用之管線及熱交換器之情況下運行每次至少數個小時。雖然此等方法利用電力，例如用於泵送、碎化及冷藏，但該使用經最小化。本文所揭示之方法之副產物可作為經濃縮之漂白劑溶液出售。此等副產物典型地佔所製造之次氯酸鈉總量之小於約10%。

定義

【0073】 當介紹在本文所描述之具體實例之元件時，冠詞“一（a）”及“一（an）”以及“該（the）”及“該（said）”旨在意指存在一或多個元件。術語“包含（comprising）”及“包括（including）”及“具有（having）”旨在包括及意指可存在除了所列元件之外之其他元件。

實施例

【0074】 以下實施例說明了本發明之各種具體實例。

實施例1

【0075】 在實施例1中，藉由自含有3.5%氫氧化鈉之漂白劑溶液冷卻結晶，製備具有43.5 wt%之初始強度之漂白劑。將一部分固體漂白劑在高剪切混合裝置中與50 wt%之量之氫氧化鈉溶液混合，使產物含有2 wt%之氫氧化鈉，並且將次氯酸鈉含量降至42 wt%。發現該材料具有非常一致的分析並且以其41.90%之原始濃度每天0.027%之平均速率損失強度。藉由每周至少一次總共200天之採集之漂白劑之分析數據點之線性回歸測量分解速率。如在漂白劑領

域中通常實施之方式，藉由溶解整個儲存之漂白劑樣品並且使用碘化鉀/硫代硫酸鈉滴定法進行分析。

實施例2

【0076】 在實施例2中，使用與實施例1相同的起始材料進行漂白劑之製備，不同之處在於加入固體99%氫氧化鈉以實現與實施例1中相同的2%氫氧化鈉添加量，但具有稍微稀釋之次氯酸鈉。在該實施例中所製造之產物具有一致的分析並且以其42.87 wt%-之原始濃度每天0.034%-之平均速率損失強度。

實施例3

【0077】 在實施例3中，以與實施例1相同的方式製備漂白劑，不同之處在於不將額外的氫氧化鈉添加至漂白劑晶體中。儲存期間漂白劑樣品之分析顯示出高程度之可變性，並且其原始濃度為43.5%，平均分解速率為每天0.19%。因此，未添加之材料之分解率比實施例1高7.0倍，比實施例2高5.6倍。

實施例4

【0078】 在實施例4中，如實施例1中製備漂白劑，不同之處在於添加4%-之氫氧化鈉。分解速率測量為其原始濃度為40.57%，分解速率為每天0.055%。

實施例5

【0079】 在實施例5中，如實施例2中製備漂白劑產物，不同之處在於添加4%-之固體氫氧化鈉。分解速率測量為其原始濃度為41.59%，分解速率為每天0.092%。

實施例6

【0080】 使用本文所揭示之方法所製造之三批漂白劑產物之代表性數據。水含量自樣品10增加至樣品12。

樣品#	NaOCl wt% (餅)	ClO ₃ - ppm (餅)	ClO ₃ /NaOCl比例
10	44.32	241.1	5.4
11	44.07	292.1	6.6
12	43.91	323.4	7.4

【0081】 上表中之數據說明具有較高水分含量之樣品傾向於具有較高的氯酸鹽濃度，此增加了氯酸鹽與次氯酸鹽之比例。

【0082】 所有上述實施例顯示，與不添加額外的漂白劑之漂白劑相比，添加額外的鹼至經濃縮之漂白劑中提供了具有改良的穩定性之漂白劑材料。換言之，含有額外的氫氧化鈉之漂白劑組成物之分解速率小於不含任何添加之氫氧化鈉之漂白劑組成物之分解速率。

【0083】 已知在先前技術中已知之在5°C下儲存之具有低鹽含量之漂白劑溶液之穩定性（其中起始濃度為22 wt%次氯酸鈉（與上述實施例中之漂白劑相比，該濃度顯著較少濃縮））損失其初始強度之每天約0.08%。同樣藉由參考，已知在沒有氯化鈉沉澱之情況下所製造之漂白劑溶液（即等莫耳漂白劑溶液）在5°C下儲存之起始濃度為16%，其初始強度每天損失約0.092%。

反例：藉由質量平衡所建模之第一單程方法

【0084】 在製造漂白劑並且將鹽結晶之反應器中，饋入氯氣及約35.5%之經稀釋之氫氧化鈉並且將其反應以在25°C下製造含有28.4%次氯酸鈉、0.4%氯酸鈉及7.8%氯化鈉之漂白劑溶液。在該反應器中鹽沉澱並且將其藉由過濾移除。藉由該方法所移除之鹽餅含有約30%之夾帶在固體中之反應器液體。將經過濾之反應器溶液饋入至冷卻結晶步驟，其中獲得0°C之最終溫度並且製造次氯酸鈉五水合物晶體。然後將經沉澱之晶體在含有9%母液及作為次氯酸鈉之次氯酸鹽總濃度為43 wt%之固體漂白劑產物中濾出。剩餘的母液含有17.1%之次氯酸鈉及13.1%之氯化鈉以及0.67%之氯酸鈉。可將該液體稀釋至標準12%或15%溶液，並且具有與等莫耳漂白劑相似之次氯酸鹽與氯化物之比例。在該實施例中，固體漂白劑產物基於氯之總產率為57.9%，總漂白劑產率為氯之90.5%。溶液漂白劑副產物之組成含有超過所欲濃度之氯酸鈉以用於飲用水應用。

反例2：藉由質量平衡所建模之第二單程方法

【0085】 在製造漂白劑並且將鹽結晶之反應器中，饋入氯氣及約36.5%之經稀釋之氫氧化鈉並且將其反應以在25°C下製造含有28.4%次氯酸鈉、0.4%氯酸鈉及7.8%氯化鈉之漂白劑溶液。在該反應器中鹽沉澱並且將其藉由過濾移除。藉由該方法所移除之鹽餅含有約30%之夾帶在固體中之反應器液體。將經過濾之反應器溶液饋入至冷卻結晶步驟，其中獲得-5°C之最終溫度並且製造次氯酸鈉五水合物晶體。然後將經沉澱之晶體在含有9%母液及作為次氯酸鈉之次氯酸鹽總濃度為43 wt%之固體漂白劑產物中濾出。剩餘的母液含有14.4%之次氯酸鈉及14.1%之氯化鈉以及0.72%之氯酸鈉。該液體不能稀釋至標準12%或15%溶液，因為次氯酸鹽與氯化物之比例低於標準等莫耳漂白劑之比例。在該實施例中，固體漂白劑產物基於氯之總產率為62.5%，但總漂白劑產率亦為62.5%，因為該副產物流在商業上為無用的。

【0086】 已詳細描述本發明，顯而易見的是，在不脫離所附申請專利範圍所定義之本發明之範圍之情況下，可進行修改及變化。

【符號說明】**【0087】**

1-16：流



【發明摘要】

【中文發明名稱】 固體漂白劑及製造固體漂白劑的方法

【英文發明名稱】 SOLID BLEACH AND PROCESSES FOR MAKING
SOLID BLEACH

【中文】

本文揭示用於製造高度濃縮漂白劑漿液之方法，該漿液含有在次氯酸鈉飽和液相中之固體次氯酸鈉五水合物晶體之混合物以及含有氫氧化鈉或其他鹼性穩定劑。本文亦揭示展現增強穩定性之漂白劑漿液及組成物。

【英文】

Disclosed herein are processes for producing highly concentrated bleach slurries containing a mixture of crystals of solid sodium hypochlorite pentahydrate in a liquid phase saturated in sodium hypochlorite and containing sodium hydroxide or other alkaline stabilizers. Bleach slurries and compositions exhibiting enhanced stability are also disclosed.

【指定代表圖】 圖1

【代表圖之符號簡單說明】

- 1 流
- 2 流
- 3 流
- 4 流
- 5 流

- 6 流
- 7 流
- 8 流
- 9 流
- 10 流
- 11 流
- 12 流
- 13 流
- 14 流
- 15 流
- 16 流

【特徵化學式】

無

【發明申請專利範圍】

【第1項】一種製備漂白劑之方法，該方法包含：

在反應器中製造包含氫氧化鈉、水及氯之混合物；

形成強漂白劑及NaCl，其中至少一些NaCl為固體；

將強漂白劑與至少一些固體NaCl分離，並且自反應器中移除包含至少一些固體NaCl之材料；

在冷卻器中冷卻強漂白劑，得到經冷卻之強漂白劑；

將該經冷卻之強漂白劑引入至漂白劑結晶器中，其中形成至少一些漂白劑晶體；

包含經冷卻之強漂白劑及漂白劑晶體之流離開該漂白劑結晶器，並且該流之至少一部分進入分離器，其中至少一些漂白劑晶體與該流之剩餘部分分離。

【第2項】如請求項1所述之方法，其中該氫氧化鈉之濃度為50 wt%或高於50 wt%；且其中相對於氯，存在過量之氫氧化鈉。

【第3項】如請求項1所述之方法，其中該反應器係在與該漂白劑結晶器之溫度相比較高之溫度下運行；且其中將該反應器維持在低於約25°C之溫度下。

【第4項】如請求項1所述之方法，其中該經冷卻之強漂白劑之溫度為約15°C或高於約15°C；且其中該漂白劑結晶器內側之溫度為約0°C。

【第5項】如請求項1所述之方法，其中該冷卻器為板框式冷卻器、殼管式冷卻器或真空蒸發冷卻器；且其中該漂白劑結晶器為殼管式熱交換器或刮壁式熱交換器。

【第6項】如請求項1所述之方法，其中在移除至少一些固體NaCl之後，在強漂白劑中存在1 wt%至6 wt%過量之氫氧化鈉。

【第7項】如請求項1所述之方法，其中該氯為液體氯。

【第8項】如請求項1所述之方法，其中藉助於沉降、或離心機、或過濾

器、或其二或多者之組合自反應器中移除固體NaCl。

【第9項】如請求項1所述之方法，其中強漂白劑在該反應器中之停留時間為約0.25至約5小時，其中停留時間為該反應器之液體填充體積除以自其移除之一些NaCl之強漂白劑之流速之比例。

【第10項】如請求項1所述之方法，其中過濾包含漂白劑及漂白劑結晶之該流。

【第11項】如請求項10所述之方法，其中該漂白劑結晶含有小於5%之液體。

【第12項】如請求項1所述之方法，其中將該經冷卻之強漂白劑之一部分再循環至該反應器。

【第13項】如請求項1所述之方法，其中在將至少一些漂白劑晶體與該流之剩餘部分分離之後，將該流之剩餘部分之至少一部分再循環至氯化反應器中。

【第14項】如請求項1所述之方法，其中將經分離之漂白劑晶體與水組合以形成漂白劑漿液產物。

【第15項】如請求項1所述之方法，其中將水視需要地添加至該反應器、該漂白劑結晶器、該分離器或其至少兩者之組合中。

【第16項】如請求項1所述之方法，其中將漂白劑晶體碎化。

【第17項】一種漂白劑，其係如請求項1所述之方法所製造。

【第18項】一種組成物，其包含固體漂白劑、水及鹼性化合物，該鹼性化合物包含氫氧化鈉、碳酸鈉、偏矽酸鈉、矽酸鈉、磷酸鈉、鋁酸鈉、硼酸鈉、或其二或多者之混合物，其中在製備該固體漂白劑期間並無製備該鹼性化合物。

【第19項】如請求項18所述之組成物，其中該鹼性化合物包含氫氧化鈉。

【第20項】如請求項18所述之組成物，其中在製備該固體漂白劑期間不被製備之該氫氧化鈉之濃度為小於4 wt%或小於3 wt%或小於2.5 wt%。

【第21項】如請求項19所述之組成物，其中在製備該固體漂白劑期間不被製備之該氫氧化鈉為溶液，其含有50 wt%之氫氧化鈉。

【第22項】如請求項18所述之組成物，其中該組成物之分解速率低於不含任何添加之氫氧化鈉之漂白劑組成物之分解速率。

【第23項】如請求項18所述之組成物，其中該組成物進一步包含約1-5 wt%之NaCl。