



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104411639 B

(45)授权公告日 2018.06.29

(21)申请号 201380034842.2

(22)申请日 2013.07.10

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 104411639 A

(43)申请公布日 2015.03.11

(30)优先权数据
12176201.7 2012.07.12 EP
61/680,811 2012.08.08 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2014.12.29

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2013/064577 2013.07.10

(87)PCT国际申请的公布数据
W02014/009411 EN 2014.01.16

(73)专利权人 阿克佐诺贝尔化学国际公司
地址 荷兰阿默斯福特

(72)发明人 F·斯皮雅克曼

R·A·G·M·伯格沃尔特

(74)专利代理机构 北京市中咨律师事务所
11247

代理人 刘娜 刘金辉

(51)Int.Cl.
C01D 3/16(2006.01)
C01D 3/24(2006.01)
C25B 1/26(2006.01)
C01D 3/04(2006.01)

(56)对比文件
CN 1525941 A,2004.09.01,说明书第1页第
6段—第2页第1段.
GB 822893 A,1959.11.04,权利要求3.
审查员 姚希

权利要求书1页 说明书6页 附图11页

(54)发明名称

通过蒸发结晶制备的自由流动的盐组合物

(57)摘要

制备盐组合物的蒸发结晶方法,所述方法包括其中形成包含水、待结晶的盐和基于母液重量为1-5ppm添加剂的母液的步骤,其中所述添加剂为水溶性丙烯酸类聚合物,和蒸发水以形成结晶盐的另一步骤。

1. 制备盐组合物的蒸发结晶方法,所述方法包括其中形成包含水、待结晶的盐和基于母液重量为1-5ppm添加剂的母液的步骤,其中所述添加剂为水溶性丙烯酸类聚合物,和蒸发水以形成结晶盐的另一步骤。

2. 根据权利要求1的方法,其中所述丙烯酸类聚合物含有磺酸根或膦酸根基团。

3. 根据权利要求1的方法,其中所述丙烯酸类聚合物为丙烯酸和马来酸和/或它们的盐的共聚物。

4. 根据权利要求1-3中任一项的方法,所述方法进一步包括结晶盐的洗涤步骤。

5. 根据权利要求1-3中任一项的方法,所述方法进一步包括结晶盐的干燥步骤,其中仅部分干燥结晶盐,从而制备湿盐。

6. 由根据权利要求1-5中任一项的方法获得的盐在电解工艺中的用途。

7. 根据权利要求6的用途,其中电解工艺使用膜电解池。

通过蒸发结晶制备的自由流动的盐组合物

[0001] 本发明涉及制备高流动性盐(氯化钠)的方法。

[0002] 发现晶格结构与盐晶体流动性之间存在关系。本发明目的在于提供具有良好流动性的盐晶体。

[0003] 现有技术在提供可流动盐晶体的尝试中没有失败。

[0004] GB-A-822893公开了制备不结块的普通盐晶体的方法。所述方法包括向纯化或未纯化的盐水中加入盐水的1-500重量ppm,特别是5重量ppm含有离解产生聚阴离子的羧基的树脂状共聚物,和将盐水蒸发。该共聚物可为乙酸乙烯酯与马来酸酐或马来酸盐的共聚物。将所得晶体描述为凹面晶体或六边形晶体,并提及甚至可获得球状晶体。GB-A-822893教导了不易结块的盐晶体必须是不规则的。

[0005] JP-A-1145319公开了将5-1000ppm六偏磷酸钠加入包含纯化盐或普通盐的饱和或大致饱和溶液中以形成可高度流动的八面体到十四面体晶体。在实施例中,将10ppm和100ppm六偏磷酸钠加入盐溶液中,并获得八面体晶体。

[0006] JP-A-1145320公开了将50-1000ppm聚丙烯酸钠加入包含纯化盐或普通盐的饱和或大致饱和溶液中以形成可高度流动的八面体到十四面体晶体。在实施例中,将80ppm和150ppm聚丙烯酸钠加入盐溶液中,并获得八面体晶体。

[0007] EP-A-1022252公开了通过如下来制备具有改善自由流动性的盐晶体:将聚偏磷酸钠(NaPO_3)_x加入接近结晶的透明热原盐溶液中,以获得均匀颗粒状结晶物,进而降低结块趋向。(NaPO₃)_x的加入量足以获得基于干盐的量<1ppm的聚偏磷酸钠含量。

[0008] 本发明目的在于提供一种制备盐的其它方法,其中利用少量添加剂同时导致表现出良好流动性特性的盐晶体。

[0009] 本发明因此涉及制备盐组合物的蒸发结晶方法,包括其中形成包含(i)水、(ii)待结晶的盐和(iii)基于母液重量为1-5ppm(mg/kg)添加剂的母液的步骤,其中所述添加剂为水溶性丙烯酸类聚合物,和蒸发水以形成结晶盐的另一步骤。添加剂的更优选范围为:1.5-5ppm、2-5ppm、2.5-5、3-5ppm、3.5-5ppm、4-5ppm、4.5-5ppm、1.5-4.5ppm、2-4.5ppm、2.5-4.5ppm、3-4.5ppm、3.5-4.5ppm、4-4.5ppm、1.5-4ppm、2-4ppm、2.5-4、3-4ppm、3.5-4ppm、1.5-3ppm、2-3ppm和2.5-3ppm。所得结晶盐表现出良好的流动性,意味着接近角小于38°,优选小于35°。该流动性好于利用立方体形状(6个正方形面)或八面体形状(八个面)晶体获得的流动性。

[0010] 此外,晶体的化学纯度仍足以允许它们用于膜电解池中。

[0011] 不希望受到理论的约束,该改善的流动性可能由正好形成至少50%十四面体形状的晶体所引起。十四面体形状的晶体为14个面的晶体。可将其描述为具有近似球形形状(也称作球状形状)或接近球体的形状。因为与立方体或八面体形状颗粒相比,球形形状颗粒或球状形状颗粒具有改善的流动性,所以根据本发明的结晶盐具有改善的流动特性。

[0012] 添加剂为水溶性丙烯酸类聚合物。根据本发明的水溶性丙烯酸类聚合物为衍生自(i)丙烯酸或其衍生物的单体或(ii)两种(或更多种)单体物质的重复单元的聚合物,其中一种单体为丙烯酸或其一种衍生物(共聚物)。根据本发明的丙烯酸类聚合物还指酸和盐

形式。丙烯酸类聚合物优选为丙烯酸和马来酸和/或它们的盐的共聚物。当其在25℃的温度和1巴的压力下在水(蒸馏水)中形成包含至少10克丙烯酸类聚合物/升水(蒸馏水)的溶液时,将根据本发明使用的水溶性丙烯酸类聚合物定义为水溶性的。丙烯酸类聚合物还可含有磷酸根、膦酸根、膦基、硫酸根和/或磺酸根基团。实例为膦基羧酸丙烯酸类聚合物和2-丙烯酰胺基-2-甲基丙烷磺酸(AMPS)丙烯酸类聚合物。丙烯酸类聚合物的重均分子量(Mw)优选为约1000至并包括约15000。

[0013] 在典型的结晶装置中,将(接近)饱和盐水的母液送入所谓的结晶器中。在结晶器中,由于通过水的蒸发除去水而形成盐晶体。结晶装置可由一个结晶器或一个以上的连续结晶器(多效装置)构成。在多效装置中,将一个结晶器的剩余母液如果需要与新鲜(接近)饱和盐水一起送入下一结晶器中。可通过旋风分离器和/或淘析从排列的结晶器中取出盐浆。

[0014] 盐结晶后,可将盐洗涤和/或干燥。可将盐完全或仅部分干燥。如果仅部分干燥盐,则制得湿盐。

[0015] 术语湿盐用于命名包含相当量水的“主要是氯化钠”。更具体地,其为大于50重量%由NaCl组成的含水盐。优选该盐包含大于90重量%NaCl。更优选所述盐包含大于92%NaCl,然而最优选基本为NaCl和水的盐。湿盐包含大于0.5%,优选大于1.0%,更优选大于1.5重量%水。优选其包含小于10重量%,更优选小于6重量%,最优选小于4重量%水。盐通常包含2-3%水。所有重量百分数均基于全部组合物的重量给出。

[0016] 由本发明方法获得的(湿)盐可合适地用于电解应用,例如膜电解池中。其它优势为有机化合物对盐的最小污染。所得盐也适用于氯气制备。

实施例

[0017] 制备实施例(对比)

[0018] 在真空蒸发器中于160毫巴的压力下将1500克来自天然来源的盐水加热直至沸腾。当玻璃瓶接收器中接收约700ml水时停止蒸发。将盐浆过滤,接着在过滤器上利用高纯度盐水洗涤。接着将盐离心和在流化床干燥器中干燥。在光学显微镜下检查所得晶体。所得晶体为立方体形状。图1示出了所得晶体的随机样品。

[0019] 实施例1[对比]

[0020] 储备溶液由1.2克Acumer 4300(丙烯酸马来酸共聚物的50%水溶液,Mw=2000)和47.5克水制成。将4.8克该溶液加入3,000克盐水中,导致盐水中的共聚物为20ppm。如在制备实施例(对比)中那样在蒸发器中将1,500克该盐水加热直至已接收700ml冷凝物。在光学显微镜下检查所得晶体,观察到约80%晶体为八面体。剩余晶体为十四面体(14个面)形状。图2示出了所得晶体的随机样品。

[0021] 实施例2[对比]

[0022] 重复实施例1,不同之处在于将1.9克Acumer 4300水溶液加入3,015克盐水中,导致盐水中的聚合物为8ppm。大于70%所得晶体为八面体形状。图3示出了所得晶体的随机样品。

[0023] 实施例3[根据本发明]

[0024] 重复实施例1,不同之处在于将0.971克Acumer 4300水溶液加入2,999克盐水中,

导致盐水中的聚合物为4ppm。大于50%所得晶体为十四面体形状。图4示出了所得晶体的随机样品。

[0025] 实施例4[根据本发明]

[0026] 重复实施例1,不同之处在于将0.483克Acumer 4300水溶液加入3,004克盐水中,导致盐水中的聚合物为2ppm。大于50%所得晶体为十四面体形状。图5示出了所得晶体的随机样品。

[0027] 实施例5[根据本发明]

[0028] 储备溶液由0.53克Acumer 1051 (中和的丙烯酸类聚合物的43%水溶液, $M_w = 2000-2300$) 和99.56克水制成。将0.66克该溶液加入1723克盐水中,导致盐水中的丙烯酸类聚合物为1ppm。在真空蒸发器中在160毫巴的压力下将该盐水加热直至沸腾。当在玻璃瓶接收器中接收约1011克水时停止蒸发。将盐浆过滤,接着在过滤器上利用高纯度盐水洗涤。接着将盐离心。在光学显微镜下检查所得晶体。大于50%所得晶体为十四面体形状。

[0029] 实施例6[根据本发明]

[0030] 储备溶液由1.00克Acumer 1050 (丙烯酸类聚合物的50%水溶液, $M_w = 2000-2300$) 和99.01克水制成。将1.86克该溶液加入1859克盐水中,导致盐水中的丙烯酸类聚合物为5ppm。在真空蒸发器中在160毫巴的压力下将该盐水加热直至沸腾。当在玻璃瓶接收器中接收约839克水时停止蒸发。将盐浆过滤,接着在过滤器上利用高纯度盐水洗涤。接着将盐离心和在流化床干燥器中干燥。在光学显微镜下检查所得晶体。大于50%所得晶体为十四面体形状。剩余晶体为八面体形状。图6示出了所得晶体的随机样品。

[0031] 测试实施例

[0032] 该实施例首先显示出与未经处理的盐(立方体形状晶体)相比,加入2.6ppm丙烯酸类聚合物对由此制备的盐(根据本发明)的流动性的影响。未经处理的盐(立方体形状晶体)根据制备实施例(对比)制备,且在下文也称作参考盐。

[0033] 以2.05升/400m³的量将市售的丙烯酸类聚合物Acumer1050 ($M_w = 2000-2300$, 50重量%水溶液)加入饱和进料盐水中。有效浓度因此为2.6ppm聚合物。大于50%所得晶体为十四面体形状。装置测试持续28小时,在此过程中制备约2500吨盐。利用盐水和水将盐洗涤,并在离心机中部分干燥。

[0034] 如下测定该盐的流动性能并与参考盐进行比较。

[0035] 在将添加剂加入饱和进料盐水中之前,取第一参考盐样品(样品1(参考盐))。然后,在将添加剂加入饱和进料盐水下由制得的盐取两个样品(样品2和3(2.6ppm))。然后由制得的盐取第二参考样品,所述盐同样在不将任何添加剂加入饱和进料盐水下制备,由此再次制得参考盐(样品4(参考盐))。图7-10示出了所得晶体的随机样品。

[0036] 结果如表1所示。

[0037] 通过利用实验室设备测定临界接近角和间隙宽度测试流动性。临界接近角为如图11所示的角 $\alpha_{1,2}$ 。临界接近角为松散粉末的重要参数,因为其为粉末在处理和储存过程中流动容易程度的度量。临界接近角从干燥的立方体形状参考盐的38°降低为根据本发明的包含2.6ppm丙烯酸类聚合物的干燥盐组合物的34.5°。这是流动性的明显改善。间隙宽度表示粉末开始流动的间隙大小。其是粉末在松散储存过程中因为差流动性形成桥接的能力的度量,间隙越小,流动性越高。间隙宽度从3mm降低为2mm。这是明显的改善。

[0038] 进行另一测试以测定盐的内摩擦。利用Jenike剪切室测定内摩擦角。在Jenike剪切室中,将力垂直地应用于适量粉末。然后将力应用于样品的侧面。利用电动机增加力直至粉末开始滑移。记录将粉末推至侧边所需的力,其取决于垂直应用的力。通过就几个垂直力测量所需力和就结果制图,获得一条具有斜率的近似直线,所述斜率为粉末内摩擦的度量。摩擦角越小,松散粉末越容易在其自身重量的应力下流动。湿参考盐的平均摩擦角为 49° ,而根据本发明的湿盐组合物的平均摩擦角为 42.5° 。这清楚地表明根据本发明的湿盐组合物的流动性更好。

[0039] 在利用防结块材料处理后将25吨的湿盐堆储存在干燥的仓库中。周期性地进行测试以测定储存的盐的流动性。该储存稳定性通过穿透测试利用装有扭力计的手动操作的地钻测定。通过旋转将地钻手动钻入盐堆。在特定深度,对旋转的阻力变得高于扭力计的预设值,扭力计开始滑动。记录在该位置的穿透深度,其是松散粉末对例如推土机或装载机的穿透的阻力的度量。使用扭力计预设值为12.5Nm,储存9天后穿透值从参考盐的9.9cm提高至根据本发明的盐组合物的33cm。这是明显的改善。

[0040] 不同流动性测试的结果归纳于表2中。表2中的数值分别为样品1和4以及样品2和3的数量平均。所有测试均清楚地表明与未经处理的盐相比,根据本发明的盐组合物的流动能力是优异的。根据本发明的其它实施例产生类似结果。

[0041] 表1

[0042]

	样品 1 参考盐	样品 2 (2.6ppm)	样品 3 (2.6ppm)	样品 4 参考盐
接近角(干燥后)	38°	34.5°	34.5°	38°
间隙宽度	3mm	2mm	2mm	3mm

[0043] 表2

[0044]

	参考盐 (样品 1 和 4 的数量 平均) 立方体形状的晶体	利用 2.6ppm 丙烯酸类聚 合物处理的盐 (样品 2 和 3 的数量平均) 十四面体形状的晶体
接近角(干燥后)	38°	34.5°
根据 Jenike 测试的内摩擦 (湿盐)	49°	42.5°
25 吨湿盐堆储存 9 天后利用 地钻的穿透(扭力 12.5Nm)	9.9cm	33cm

[0045] 附图描述

[0046] 所有附图均示出了示例性的随机选择的样品晶体以进一步阐述本发明。所取样品的平均大小是变化的,但是大致在5-250mg范围内。附图示出了从各个实施例获得的晶体的

不同数量。

[0047] 图1(制备实施例(对比))

[0048] 图1示出了在光学显微镜下分析的对比制备实施例(参考盐)的样品的随机选择。可在图片中看到约30个晶体。通过光学显微镜检查的晶体均为立方体形状。图1中的所有晶体在至少一个侧面上与其它晶体粘结,由此形成更大的附聚体。

[0049] 图2(实施例1[对比])

[0050] 图2示出了在光学显微镜下分析的对比实施例1(20ppm)的样品的随机选择。样品中约80%生长完全的晶体为八面体形状。图2示出了大于20个晶体。可在图2中发现附聚的最初标志,因为几个晶体在至少一个侧面上与另一晶体粘结。

[0051] 图3(实施例2[对比])

[0052] 图3示出了在光学显微镜下分析的对比实施例2(8ppm)的样品的随机选择。图3示出了2个生长完全的八面体形状晶体。图3表明八面体晶体不是球形形状,且具有八面体形状的晶体体积非常大。

[0053] 图4(实施例3[根据本发明])

[0054] 图4示出了在光学显微镜下分析的实施例3(4ppm)的样品的随机选择。晶体为十四面体形状(具有14个面的晶体)。图4所描绘的所有七个晶体均具有球状形状。没有粘结的标志。

[0055] 图5(实施例4[根据本发明])

[0056] 图5示出了在光学显微镜下分析的实施例4(2ppm)的样品的随机选择。可在图5中看到15个生长完全的晶体。大于50%的这些生长完全的晶体为十四面体形状。剩余晶体为立方体形状。

[0057] 图6(实施例6[根据本发明])

[0058] 图6示出了在光学显微镜下分析的实施例6(5ppm)的样品的随机选择。图6示出了数量更多的晶体。大于50%的晶体为十四面体形状,换言之具有球状形状。图6中的剩余晶体为八面体形状。

[0059] 图7(测试实施例)

[0060] 图7示出了在光学显微镜下分析的测试实施例的样品1(参考盐)的随机选择。可在图7中看到数量更多的晶体。图7中示出的所有晶体均为立方体形状。图7中几乎所有晶体在至少一个侧面上粘结,且由此形成更大的附聚体。

[0061] 图8(测试实施例)

[0062] 图8示出了在光学显微镜下分析的根据本发明的测试实施例的样品2(2.6ppm)的随机选择。图8示出了约60个晶体。图8中大于70%的生长完全的晶体为十四面体形状。不能在图中发现附聚体。

[0063] 图9(测试实施例)

[0064] 图9示出了在光学显微镜下分析的根据本发明的测试实施例的样品3(2.6ppm)的随机选择。图9示出了约70个晶体。图9中所有生长完全的晶体均为十四面体形状。不能在图中发现附聚体。

[0065] 图10(测试实施例)

[0066] 图10示出了在光学显微镜下分析的测试实施例的样品4(参考盐)的随机选择。图

10中示出的所有晶体均为立方体形状。图10中的大部分晶体在至少一个侧面上粘结,且由此形成更大的附聚体。

[0067] 图11(测量临界接近角的装置和原理)

[0068] 图11示出了测量临界接近角的装置和原理的示意图。在测量角之前测量装置(10)如状态(I)所示。用盐(12)填充测量装置(10)的上部即填充区域(11)。测量装置(10)包括板(14-1)和(14-2),其水平地可在x-方向上移动地安装在装置(10)中,并将填充区域(11)与测量装置(10)的底部(13)分隔。通过填充水平指示器(16)标示盐(12)的填充水平。

[0069] 状态(II)示出了将盐从填充区域(11)排放至测量装置(10)的底部(13)后的测量装置(10)。测量水平移动的板(14-1)和(14-2)之间的间隙宽度(17)。接近角 $\alpha_{1,2}$ 为保留在各板(14-1)、(14-2)上的剩余盐(20)的各边界线(18-1)、(18-2)与各板(14-1)、(14-2)的各边界线(22-1)、(22-2)形成的角 α 。在确立盐开始流动的间隙宽度(17)后测定角 α 。剩余盐(20)为保留在填充区域(11)中的盐。已流过板(14-1)和(14-2)之间的间隙的盐(12)在测量装置(10)的底部(13)形成盐锥(24)。

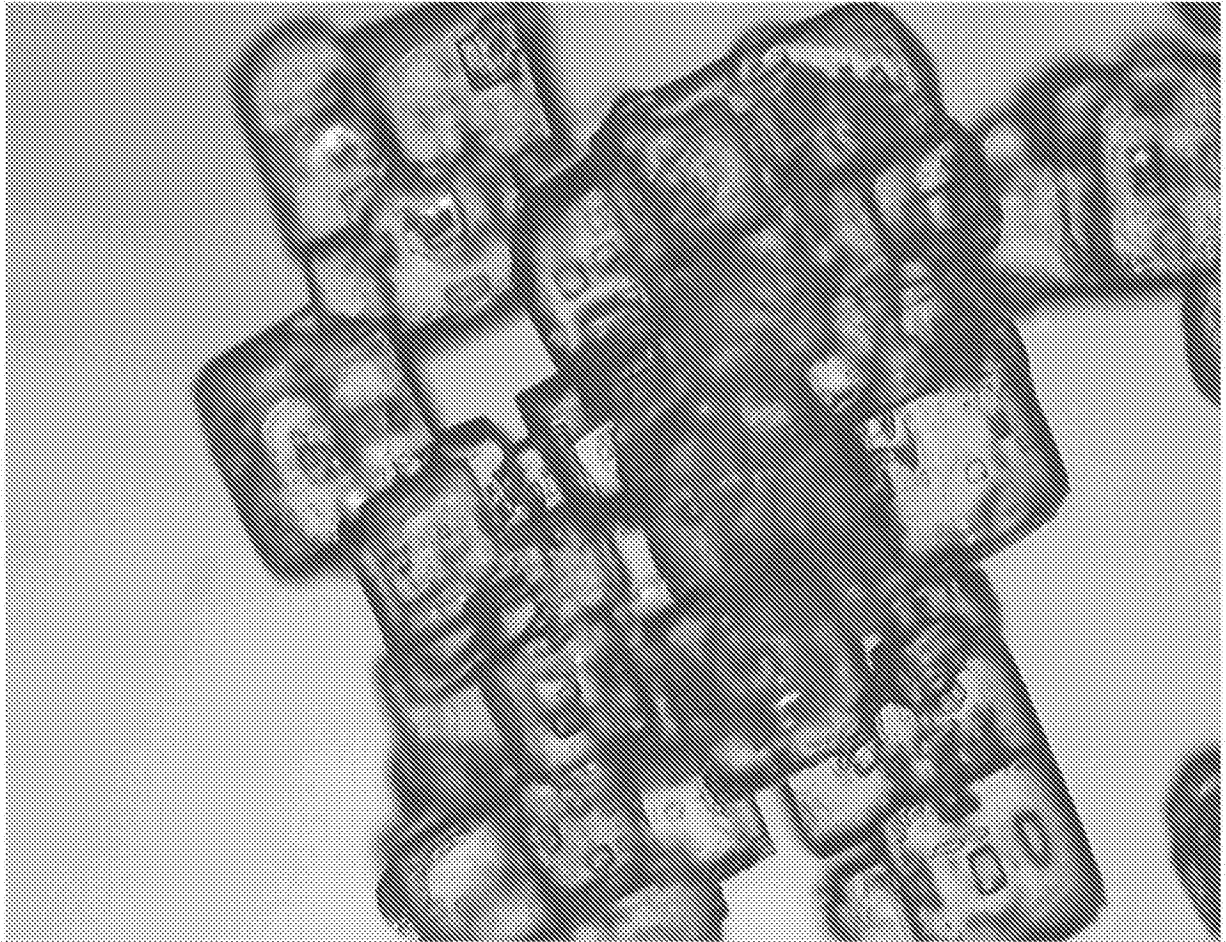


图1

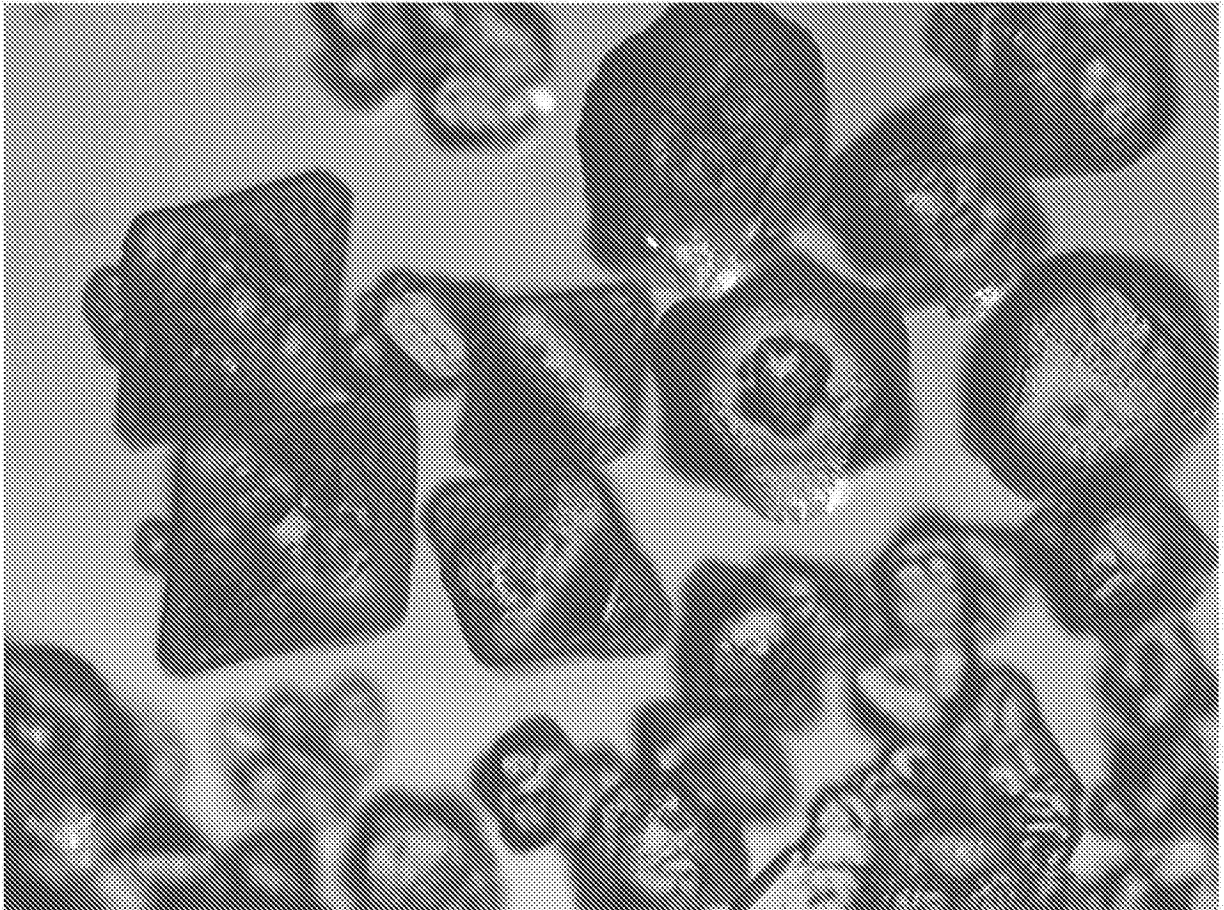


图2

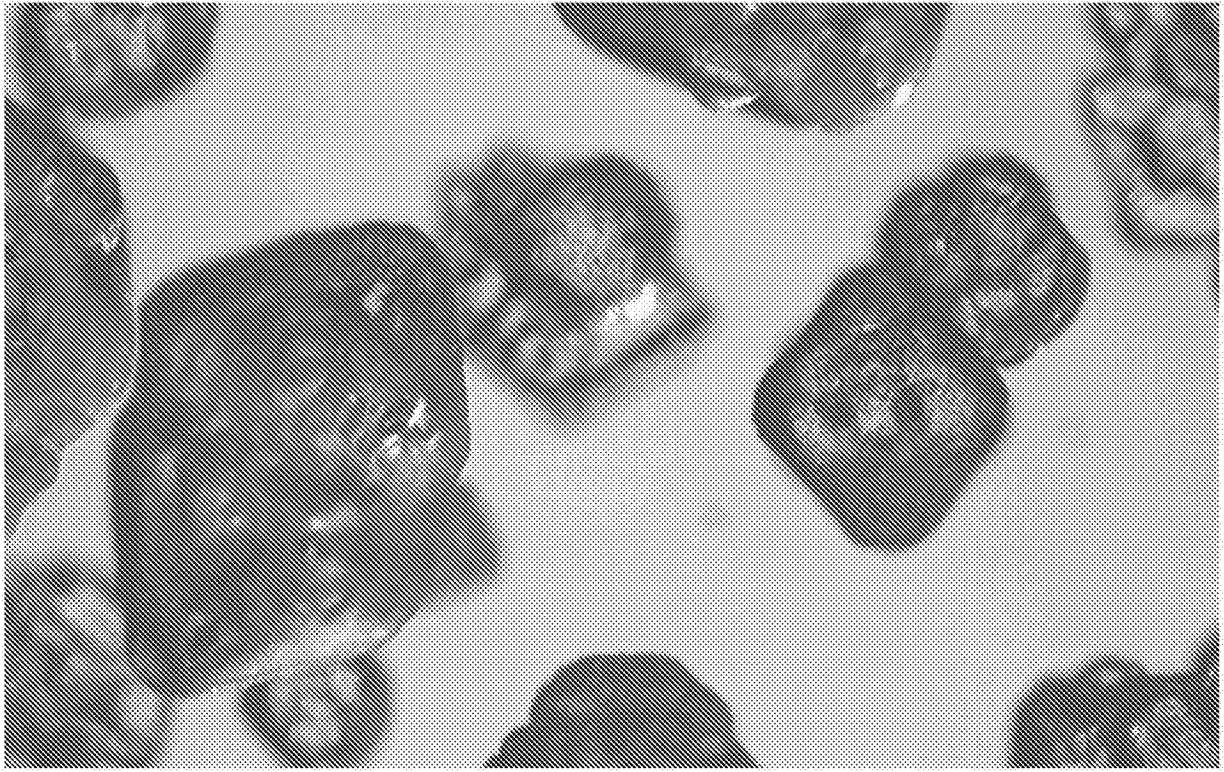


图3

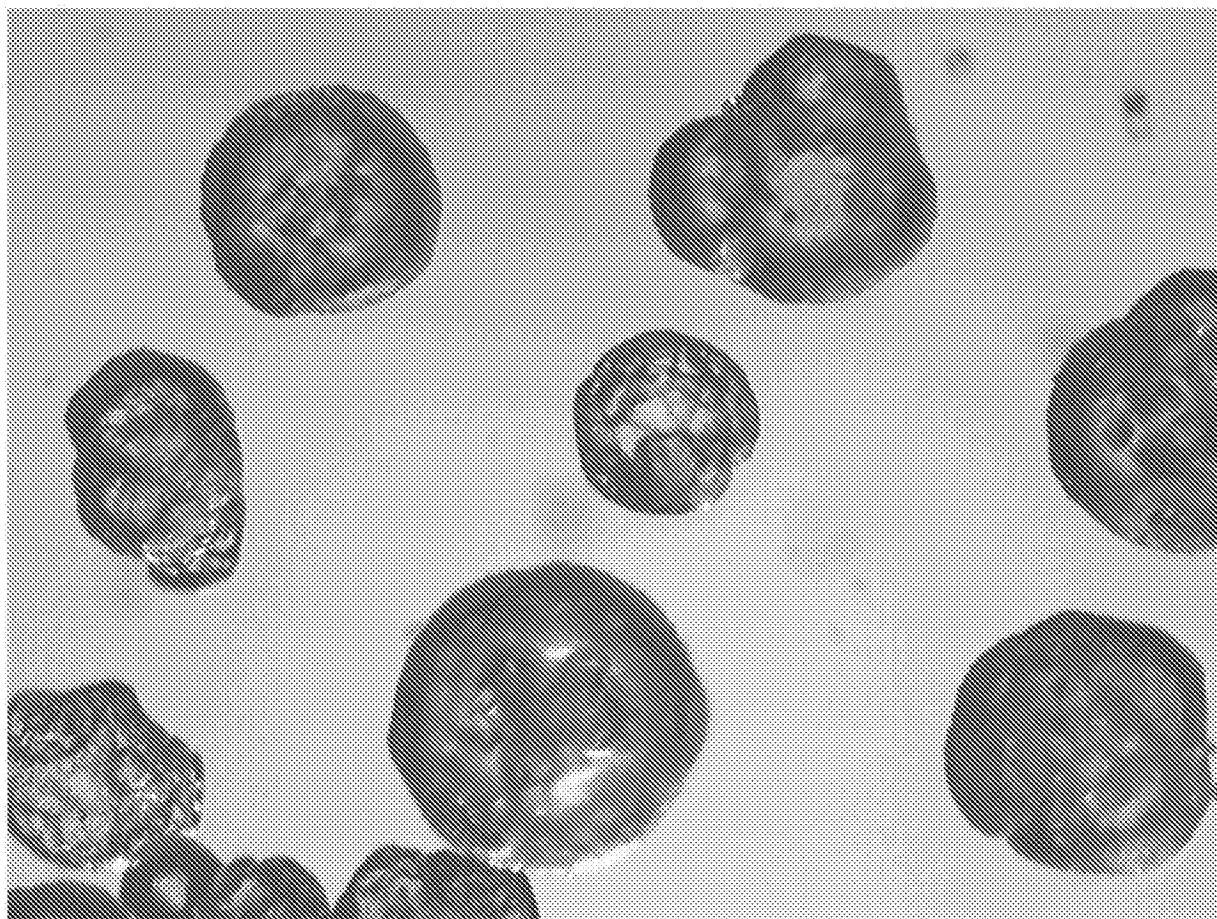


图4

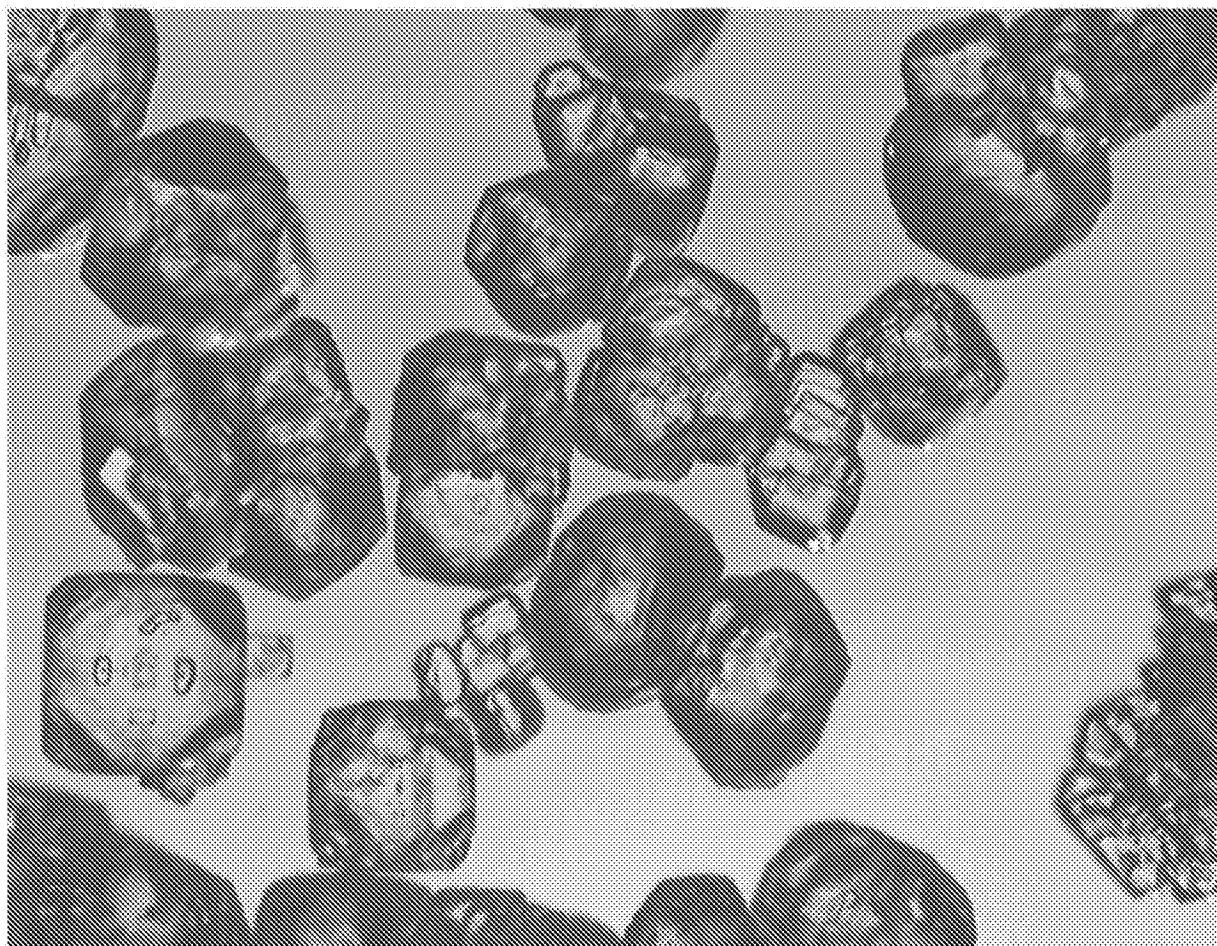


图5

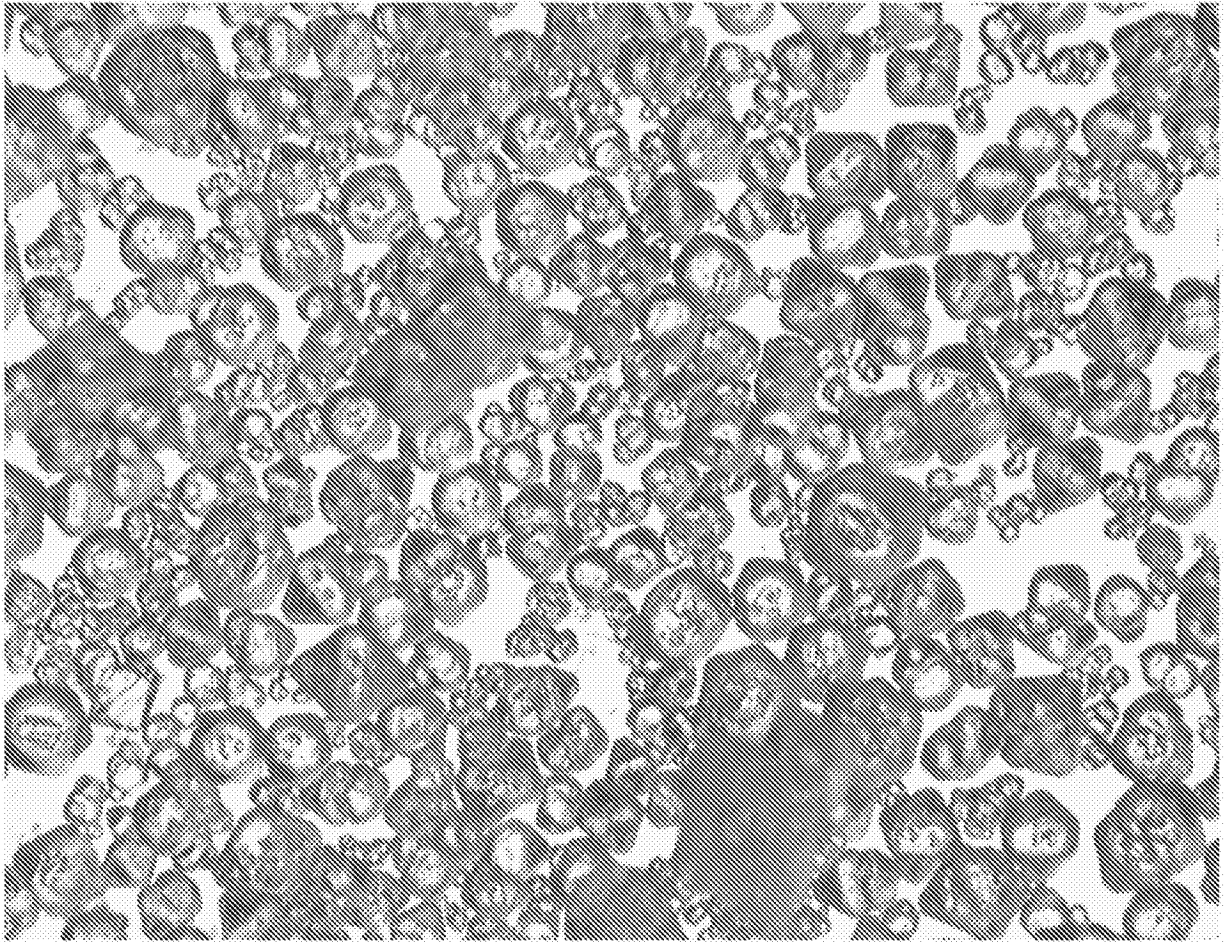


图6

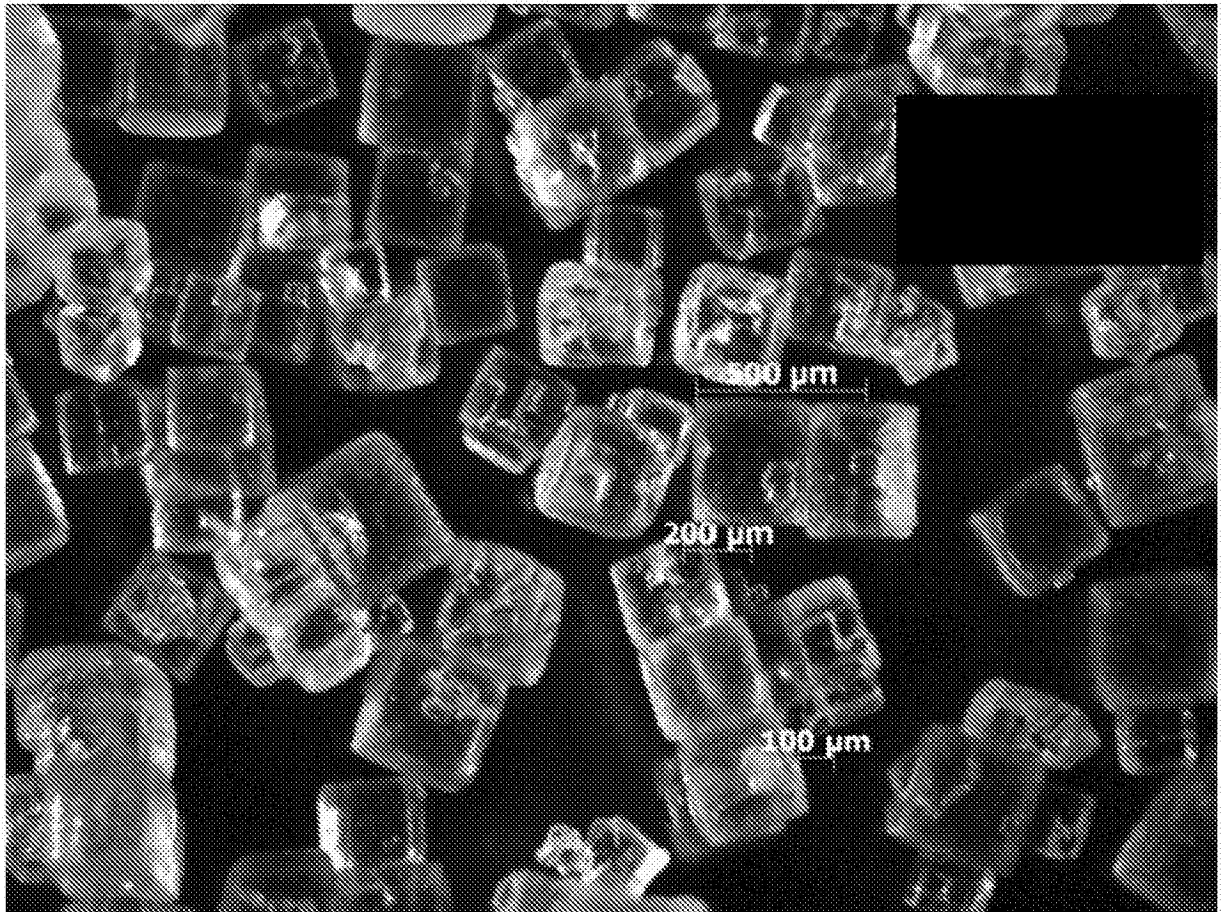


图7

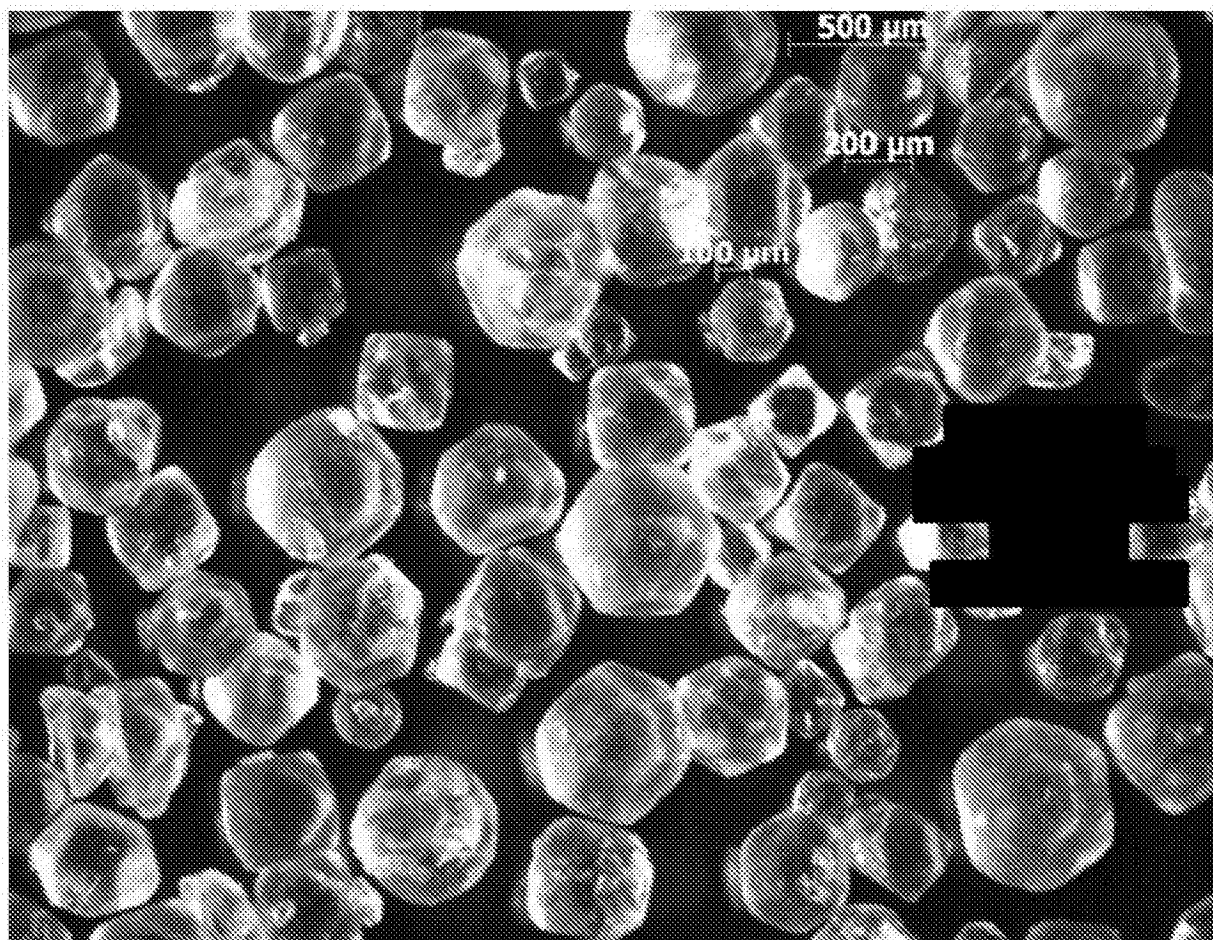


图8

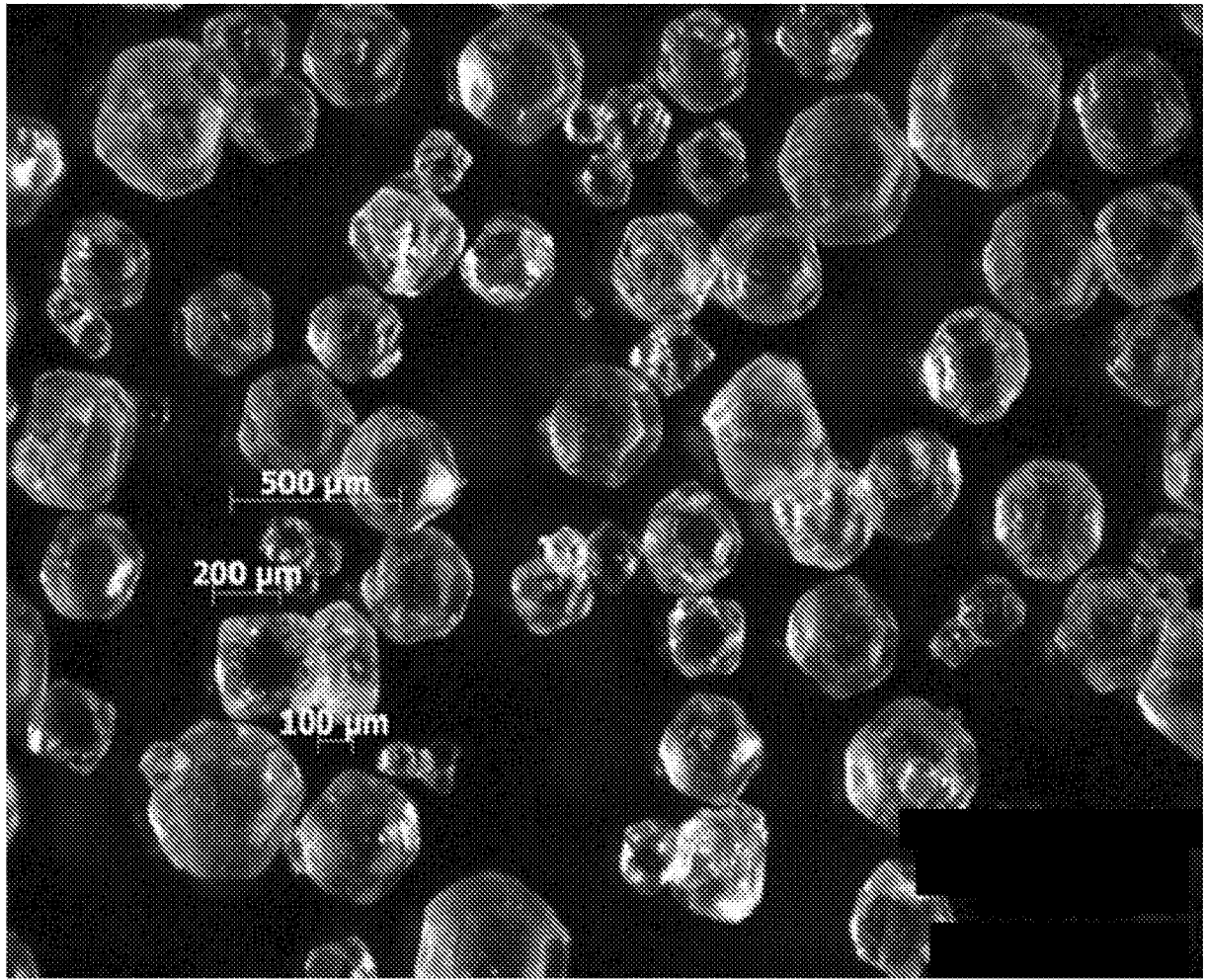


图9

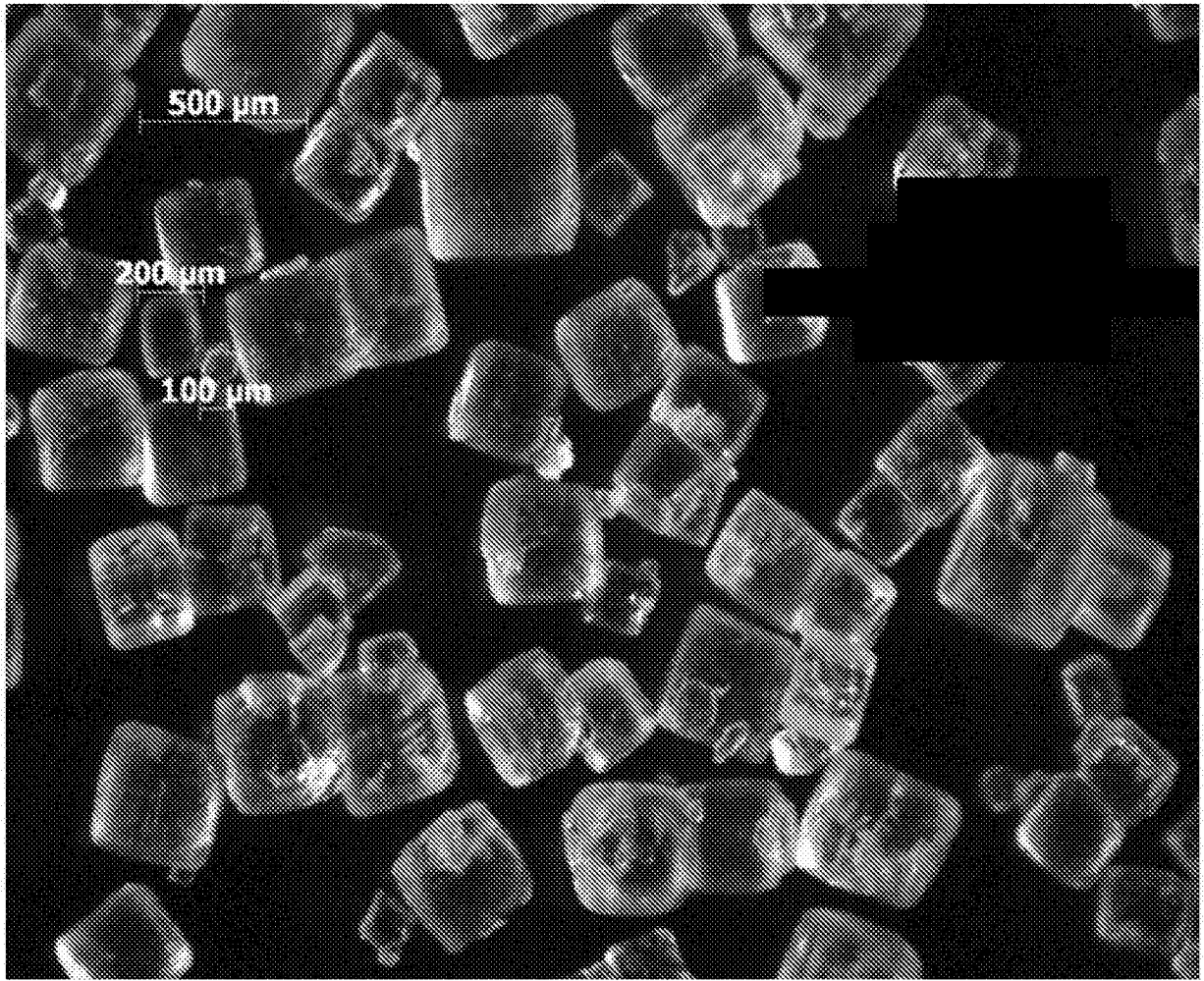


图10

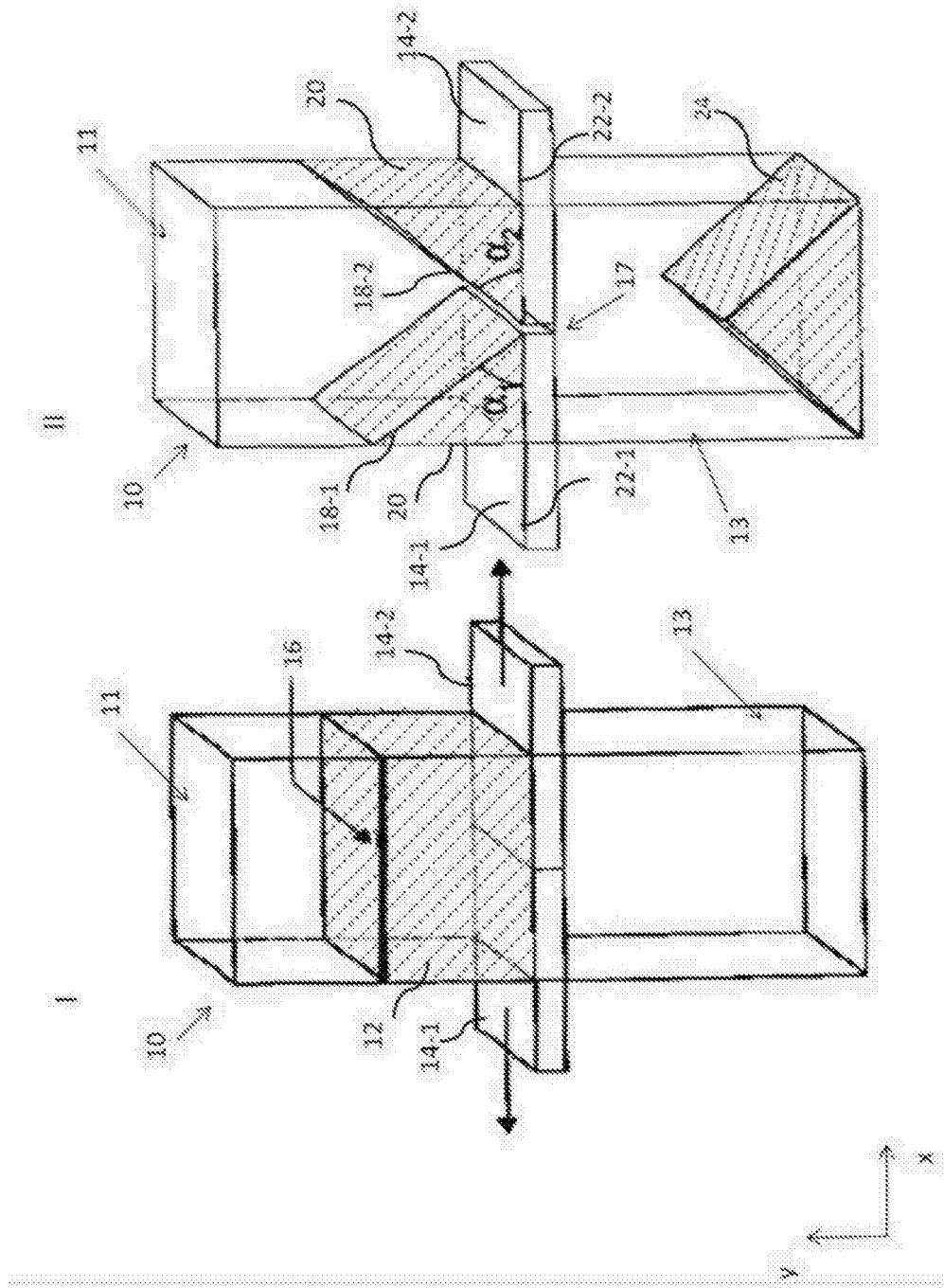


图11