

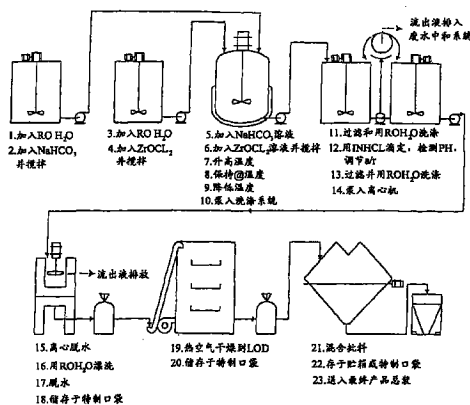


(45) 授权公告日 2012.07.18

权利要求书 1 页 说明书 12 页 附图 1 页

碳酸锆钠和碱式碳酸锆及其制备方法

公开了一种生产碳酸锆钠的方法,该法包括形成氯化锆与纯碱的混合物而后在足够的温度下加热足够的时间以形成碳酸锆钠。随后的洗涤和过滤步骤进一步构成了本发明方法的一部分。还公开一种新型的碳酸锆钠,它含有约 2wt% ~ 约 5wt% 的 Na^+ ; 约 44wt% ~ 约 50wt% 的 ZrO_2 ; 约 12wt% ~ 约 18wt% 的 CO_3^{2-} ; 和约 30wt% ~ 约 40wt% 的 H_2O 或 LOD。还公开了生产碱式碳酸锆的方法,该方法包括用酸性试剂滴定碳酸锆钠含水浆料至 pH 约 3.5 ~ 4.0,其中固体形式的碳酸锆钠具有的水分约 15% ~ 约 25% LOD。该方法还包括用水洗涤含有所形成的碱式碳酸锆的含水浆料。进一步公开了一种新型的碱式碳酸锆,它具有约 30 ~ 约 35mg/ $\text{PO}_4\text{-P/gmSZC}$ 的最小吸附容量; 约 2 ~ 约 4mEq $\text{CO}_3\text{-gm/SZC}$ 的最小 HCO_3^- 含量; 可浸取的 Na^+ 约 1.5 ~ 约 2.0mEq Na^+/gmSZC ; 和 / 或滴定过的碳酸锆钠 pH 约 6 ~ 约 7。还公开了一种生产磷酸锆的方法,该方法包括用苛性钠处理碳酸锆钠以形成碱性含水氧化锆,随后对其进行加热并与磷酸混合,以获得酸性磷酸锆,再用苛性钠对其加以滴定,以获得所要求的磷酸锆。还公开了新型的磷酸锆以及上述含锆材料的用途。



1. 一种碳酸锆钠,基于碳酸锆钠的重量计,含有 2wt%~5wt%的 Na^+ ;44~50wt%的 ZrO_2 ;12wt%~18wt%的 CO_3^{2-} ;和 30wt%~40wt%的 LOD,其中 LOD 是干燥过程中损失的碳酸锆钠的 wt%。

2. 按权利要求 1 所述的碳酸锆钠,其中所述碳酸锆钠满足 ANSI/AAMIRD-5-1992 在可浸取的有毒杂质方面的标准。

3. 按权利要求 1 所述的碳酸锆钠,其中所述碳酸锆钠满足下列特性中的至少一种:

最小吸附磷酸盐容量 30~35mg $\text{PO}_4\text{-P/gm}$ 碳酸锆钠;

最低 HCO_3^- 含量 2~4mEq HCO_3^-/gm 碳酸锆钠;

可浸取的 Na^+ 含量 1.5~2.0mEq Na^+/gm 碳酸锆钠;

或滴定过的碳酸锆钠的 pH6~7。

4. 一种透析筒,包括权利要求 1-3 中任一项所述的碳酸锆钠。

碳酸锆钠和碱式碳酸锆及其制备方法

[0001] 本申请是中国发明申请（发明名称：碳酸锆钠和碱式碳酸锆及其制备方法，申请日：2001 年 11 月 28 日；申请号：01821766.4）的分案申请。

[0002] 本发明是于 2000 年 11 月 28 日提出的 U. A. 专利申请号 09/723, 396 的连续申请中的一部分，在此作为参考文献全文引入。

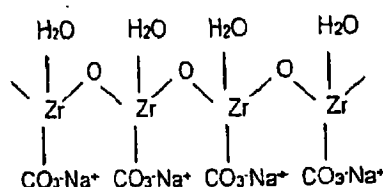
技术领域

[0003] 本发明涉及碳酸锆钠、磷酸锆和碱式碳酸锆以及这些化合物的制备方法。

背景技术

[0004] 碳酸锆钠（SZC）是一种无定形锆的聚合化合物，其结构式如下：

[0005]



[0006] 滴定前 SZC 的分子结构

[0007] $(\text{NaZrO}_2\text{CO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O})$

[0008] 上述颗粒状的碳酸锆钠可以通过下列两种方法获得：

[0009] 方法 A：颗粒碱式硫酸锆与饱和纯碱溶液反应，接着洗涤所得到的产品以除去硫酸盐。

[0010] 方法 B：使通过可溶性锆盐溶液与过量的纯碱溶液混合而形成的亚稳态碳酸锆钠溶液进行可控的聚合颗粒生长反应。

[0011] 颗粒 SZC 的一种工业用途是把这种化合物转化成碱式碳酸锆（ZBC），它在制备其它锆化学产品中是一种工业原料。完成所述的转化是通过用酸滴定颗粒状的 SZC 直到 pH 为 3.5 ~ 4.0，以除去过量的碳酸钠。用于生产 ZBC 的颗粒 SZC 通常是由方法 A 生产的。SZC 的另一个重要用途是把所述化合物转化成颗粒锆化学离子交换剂，即，磷酸锆（ZrP）和含水氧化锆（HZO）。这些锆离子交换材料在商业上用于肾透析。决定其生产方法的质量和和经济标准，构成了制作目前用于血液透析再生用的 REDY[®] 吸附剂筒工艺，由 SORB[™] 技术有限公司（俄克拉何马州，俄克拉何马城）所生产。有关 SORB[™] 技术有限公司在腹膜透析（PD）体液再生用的吸附剂筒设计方面的最新研究表明，颗粒 SZC 由于其具有独自的性质，使它在影响吸附剂 PD 筒效能上比 HZO 更为有利。下面概述有关制作适合 PD 治疗症状的吸附剂筒材料的性质如下：

[0012] 1. 材料具有足够的磷酸盐吸附能力，以除去用于治疗肾病患者的高磷血症患者体液中的磷酸盐。

[0013] 2. 材料补充 PD 体液的碳酸氢盐，这对于矫正患者的代谢酸中毒是重要的。

[0014] 3. 材料可以防止 PD 体液的 pH 下降，pH 的下降会引起患者碳酸氢盐的缺失。这点

使再生的 PD 成为可能的。

[0015] 为了生产用作吸附剂 PD 的颗粒 SZC, 要考虑质量和经济两种因素。不使用方法 A 是因为这种方法的产品硫酸盐含量高, 这会降低材料用作吸附剂时的质量。通过使用酸性硫酸锆四水合物 (AZST) 作锆原料的方法 B 已用于生产中。就这种方法而言, 方法的效率低且其制造费用高, 然而由颗粒 SZC 制成的 ZrP 所具有的铵吸附容量高于由碱式硫酸锆 (ZBS) 制成的 ZrP。

[0016] 尽管这些方法都可以使用, 但仍有必要提供一种尤其是在透析领域中使用的质量更好的碳酸锆钠和碱式碳酸锆, 另外也有必要降低这些化合物的生产费用。

发明内容

[0017] 本发明的特征在于提供一种改进的碳酸锆钠。

[0018] 本发明的另一特征在于提供生产所述碳酸锆钠的改进方法。

[0019] 本发明的又一特征在于提供一种生产碱式碳酸锆的方法。

[0020] 还有, 本发明的特征在于提供多种生产碱式碳酸锆的方法。

[0021] 本发明的另一特征在于提供改进的磷酸锆和生产磷酸锆的方法。

[0022] 本发明的另外特征在于提供更经济的生产碳酸锆钠、磷酸锆和碱式碳酸锆的方法以及提供能产生质量更好的产品的方法。

[0023] 本发明另外的特征和优点将陈述于说明书部分中, 根据说明书部分将会明白, 或者通过实施本发明而获悉。借助于撰写的说明书和所附的权利要求书中特别指出的要素及其组合, 本发明的目的和其它的优点将得以实现和获得。

[0024] 为了获得种种优点和根据本发明的目的, 正如本发明具体和广泛说明的, 本发明涉及生产碳酸锆钠的方法, 该法包括在足够的温度下加热氯化锆与纯碱并以足够的时间以生成碳酸锆钠。优选的是, 纯碱是呈含水浆料或溶液的形式, 而氯化锆是呈粉末或溶液的形式。在加热前, 氯化锆和纯碱优选进行搅拌, 或者通过其它的方式进行混合, 以便在环境温度, 如室温下形成溶液混合物。在加热步骤后, 洗涤碳酸锆钠以除去杂质和任何的氯化物。

[0025] 碳酸锆钠在开始制备后要经过滴定。优选是, 碱性浆料含有碳酸锆钠, 采用至少一种酸性试剂, 如酸而进行滴定, 使 pH 低于 7.0。其它更多的步骤也可以在这一方法中使用, 如过滤, 洗涤和干燥步骤。

[0026] 本发明还涉及一般的碳酸锆钠和优选的碳酸锆钠, 优选的碳酸锆钠, 按碳酸锆钠的重量计, 含有

[0027] 约 2wt%~约 5wt% 的 Na^+ ;

[0028] 约 44wt%~约 50wt% 的 ZrO_2 ;

[0029] 约 12wt%~约 18wt% 的 CO_3^{2-} ; 和

[0030] 约 30wt%~约 40wt% 的 LOD。

[0031] 另外, 本发明涉及生产碱式碳酸锆的方法, 该方法包括用酸性试剂滴定碳酸锆钠含水浆料至 pH 约 3.5~约 4。用于制备所述浆料的碳酸锆钠的所含水分最好约 15wt%~约 25wt% LOD。在滴定后, 含水浆料用水洗涤。然后通过各种技术从浆料中回收湿粉状的碱式碳酸锆。

[0032] 此外,本发明涉及碱式碳酸锆钠,其优选的特征在于按固体粉末的组合物(最终产品)的 wt% 计,

[0033] Na^+ 含量低于约 1000ppm;

[0034] ZrO_2 含量约 35wt%~约 40wt%;和

[0035] CO_3^{2-} 含量约 8wt%~约 10wt%。除非另有说明,本申请中所有的%和 wt%都是基于最终产品的重量计。

[0036] 本发明还涉及生产磷酸锆的方法,该方法包括在足够的温度下加热氯氧化锆和纯碱足够的时间以生成碳酸锆钠,并用苛性钠处理碳酸锆钠以生成碱性含水氧化锆。之后,加热呈浆料状的碱性含水氧化锆,并加入酸性试剂如磷酸。加热后,冷却浆料并把酸性磷酸锆过滤并加以洗涤,以降低未反应的可浸取的磷酸盐量。然后用酸性磷酸锆制成含水浆料,用碱性试剂,如苛性钠,滴定所述浆料到 pH 达到预定值,如约 5~约 6。之后,滴定过的产品,即滴定过的磷酸锆,进行过滤并洗涤以优选降低可浸取的钠离子。之后,干燥磷酸锆成为自由流动的粉末,优选其水分约为 12~约 18% LOD。

[0037] 本发明还涉及新型的磷酸锆,以磷酸锆的重量计,它优选具有 H^+ 含量约 1.4wt%~2.0wt%; Na^+ wt% 含量约 4wt%~约 6wt%; ZrO_2 wt% 含量约 34wt%~约 37wt%; PO_4^- wt% 含量约 41wt%~约 43wt%;和 LODwt% 约 14wt%~约 18wt%。本发明的磷酸锆优选对铵、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 K^+ 和有毒重金属具有良好的吸附容量。优选的是,磷酸锆没有残留的硫酸盐或氯化物并满足透析用或其它离子交换用所要求的其它特征。

[0038] 本发明的目的通过以下实现:

[0039] 1. 一种生产碳酸锆钠的方法,该方法包括在足够的温度下加热氯氧化锆与纯碱的混合物足够的时间以生成所述的碳酸锆钠。

[0040] 2. 按条目 1 所述的方法,进一步包括,在所述加热之前,在环境温度下搅拌氯氧化锆与纯碱以形成溶液混合物。

[0041] 3. 按条目 1 所述的方法,其中所述纯碱是呈含水浆料或溶液形式。

[0042] 4. 按条目 1 所述的方法,其中氯氧化锆与纯碱的重量比约 3.0:1~约 4.0:1。

[0043] 5. 按条目 4 所述的方法,其中所述重量比约 3.5:1~约 4.0:1。

[0044] 6. 按条目 4 所述的方法,其中所述重量比约 3.6:1。

[0045] 7. 按条目 1 所述的方法,其中所述氯氧化锆是呈粉末或溶液形式。

[0046] 8. 按条目 1 所述的方法,其中所述的足够温度是氯氧化锆和纯碱混合物的沸腾温度。

[0047] 9. 按条目 8 所述的方法,其中加热进行约 2 小时。

[0048] 10. 按条目 1 所述的方法,其中所述温度约 150°F~约 250°F。

[0049] 11. 按条目 1 所述的方法,进一步包括,在所述加热后,滤出碳酸锆钠。

[0050] 12. 按条目 11 所述的方法,进一步包括,在过滤后,由所述碳酸锆钠中洗出任何氯化物或任何杂质。

[0051] 13. 按条目 1 所述的方法,进一步包括,加热后,用至少一种酸性试剂滴定含所述碳酸锆钠的碱性浆料以使 pH 低于约 7.0。

[0052] 14. 按条目 13 所述的方法,其中所述 pH 约 3.5~约 6.0。

[0053] 15. 按条目 13 所述的方法,其中所述 pH 约 6。

[0054] 16. 按条目 13 所述的方法,进一步包括,在滴定后,滤出所述碳酸锆钠并洗涤所述碳酸锆钠。

[0055] 17. 按条目 16 所述的方法,进一步包括,洗涤后,干燥所述碳酸锆钠。

[0056] 18. 按条目 17 所述的方法,其中所述干燥进行足够的时间以形成自由流动的粉末。

[0057] 19. 按条目 17 所述的方法,其中在所述干燥后,所述碳酸锆钠具有的水分约 10% LOD ~ 约 60% LOD。

[0058] 20. 按条目 19 所述的方法,其中所述水分约 30% LOD ~ 约 35% LOD。

[0059] 21. 按条目 18 所述的方法,其中所述碳酸锆钠具有平均粒径约 30 微米~约 50 微米。

[0060] 22. 按条目 1 所述的方法,其中所述加热是以约 0.5° F ~ 约 1° F/ 分钟的加热速率进行直到所述混合物的沸腾温度。

[0061] 23. 一种生产碳酸锆钠的方法,该方法包括在环境温度下混合和搅拌氯化锆与纯碱以形成溶液混合物;在足够的温度下加热所述氯化锆和纯碱混合物足够的时间以形成所述碳酸锆钠,其中所述足够的温度是氯化锆与纯碱混合物的沸腾温度;在所述加热后,滤出碳酸锆钠;过滤后,由所述碳酸锆钠中洗出任何氯化物或任何杂质;使用至少一种酸性试剂滴定含有所述碳酸锆钠的碱性浆料以使 pH 低于约 7.0;滴定后,滤出所述碳酸锆钠并洗涤所述碳酸锆钠;以及在洗涤后,干燥所述碳酸锆钠。

[0062] 24. 一种生产碱式碳酸锆的方法,该方法包括使用一种酸性试剂滴定碳酸锆钠的含水浆料至 pH 低于 3.5 ~ 约 4.0,其中所述固体形式的碳酸锆钠具有的水分约 15% ~ 约 25% LOD,和用水洗涤含碱式碳酸锆的所述含水浆料。

[0063] 25. 按条目 24 所述的方法,进一步包括从所述浆料中回收所述碱式碳酸锆的湿粉末。

[0064] 26. 按条目 25 所述的方法,其中所述回收是通过真空过滤进行的。

[0065] 27. 按条目 25 所述的方法,其中所述回收是通过离心进行的。28. 一种碱式碳酸锆,基于碱式碳酸锆的重量计,具有:

[0066] Na^+ 低于约 1000ppm;

[0067] ZrO_2 约 35wt% ~ 约 40wt%;和

[0068] CO_3^{2-} 约 8wt% ~ 约 10wt%。

[0069] 29. 按条目 28 所述的碱式碳酸锆,其中所述碱式碳酸锆具有约 0wt% 的 SO_4^{2-} 和约 0wt% 的 Cl^- 。

[0070] 30. 按条目 24 所述的方法,其中所述碳酸锆钠的形成是通过在足够的温度下加热氯化锆和纯碱混合物足够的时间以形成所述碳酸锆钠。

[0071] 31. 按条目 30 所述的方法,进一步包括,在加热之后,过滤出碳酸锆钠并由所述碳酸锆钠中洗涤出任何氯化物或杂质;

[0072] 使用至少一种酸性试剂滴定含有所述碳酸锆钠的碱性浆料至 pH 低于约 7.0;

[0073] 过滤出所述碳酸锆钠并洗涤所述碳酸锆钠;和

[0074] 干燥所述碳酸锆钠足够的时间以制取自由流动性粉末;

[0075] 其中在干燥后,碳酸锆钠具有的水分约 10% LOD ~ 约 60% LOD。

[0076] 32. 一种碳酸锆钠, 基于碳酸锆钠的重量计, 含有 Na^+ 约 2wt% ~ 约 5wt% ; ZrO_2 约 44 ~ 约 50wt% ; CO_3^{2-} 约 12wt% ~ 18wt% ; 和约 30wt% ~ 约 40wt% LOD。

[0077] 33. 按条目 32 所述的碳酸锆钠, 其中所述碳酸锆钠满足 ANSI/AAMIRD-5-1992 在可浸取的有毒杂质方面的标准。

[0078] 34. 按条目 32 所述的碳酸锆钠, 其中所述碳酸锆钠满足下列特性中的至少一种:

[0079] 最小吸附磷酸盐容量约 30 ~ 约 35mg/ $\text{PO}_4\text{-P}$ /gmSZC ;

[0080] 最低 HCO_3^- 含量约 2 ~ 约 4mEq HCO_3^- /gmSZC ;

[0081] 可浸取的 Na^+ 含量约 1.5 ~ 约 2.0mEq Na^+ /gmSZC ;

[0082] 或滴定过的碳酸锆钠的 pH 约 6 ~ 约 7。

[0083] 35. 一种生产磷酸锆的方法, 该方法包括用苛性钠处理碳酸锆钠以形成碱性含水氧化锆 ;

[0084] 加热含有所述碱性含水氧化锆的浆料并添加磷酸 ; 和

[0085] 回收所述酸性磷酸锆。

[0086] 36. 按条目 35 所述的方法, 进一步包括使用苛性钠滴定所述酸性磷酸锆含水浆料至 pH 约 5 ~ 约 6 ; 和

[0087] 回收所述滴定过的磷酸锆。

[0088] 37. 按条目 36 所述的方法, 进一步包括过滤所述滴定过的磷酸锆并洗涤过滤的磷酸锆。

[0089] 38. 按条目 37 所述的方法, 进一步包括干燥所述磷酸锆以获得自由流动性粉末。

[0090] 39. 按条目 38 所述的方法, 其中所述磷酸锆含有的水分约 12wt% ~ 约 18wt% LOD。

[0091] 40. 按条目 37 所述的方法, 其中用 RO 水洗涤滴定的磷酸锆达到足以使总溶解固体为 300ppm 或更低和可浸取的 Na^+ 达到最小值。

[0092] 41. 按条目 36 所述的方法, 其中所述苛性钠是 50% 的苛性钠。

[0093] 42. 按条目 35 所述的方法, 其中所述加热是在约 180° F ~ 约 185° F 的温度下加热 1 小时。

[0094] 43. 按条目 35 所述的方法, 其中所述碳酸锆钠是由在足够温度下加热氯氧化锆和纯碱足够的时间以形成碳酸锆钠而获得的。

[0095] 44. 按条目 43 所述的方法, 其中所述氯氧化锆的加热是在约 150° F ~ 约 250° F 的温度下进行的。

[0096] 45. 按条目 43 所述的方法, 进一步包括, 在加热氯氧化锆与纯碱形成碳酸锆钠后, 过滤并洗涤所述碳酸锆钠以除去所述碳酸锆钠中的任何氯化物或杂质。

[0097] 46. 一种磷酸锆, 基于磷酸锆的重量计, 具有 H^+ 约 1.4wt% ~ 约 2.0wt% ;

[0098] Na^+ 约 4wt% ~ 约 6wt% ;

[0099] ZrO_2 约 34wt% ~ 约 37wt% ;

[0100] PO_4^- 约 41wt% ~ 约 43wt% ; 和

[0101] H_2O 约 14wt% ~ 约 18wt% 。

[0102] 47. 按条目 46 所述的磷酸锆, 其中所述磷酸锆具有下列特性中的至少一种:

[0103] a) 氨的吸附容量约 20mg $\text{NH}_4\text{-N}$ /gmZrP ~ 约 45mg $\text{NH}_4\text{-N}$ /gmZrP ;

- [0104] Ca^{2+} 的吸附容量约 $2\text{mEqCa}^{2+}/\text{gmZrP} \sim$ 约 $7\text{mEqCa}^{2+}/\text{gmZrP}$;
- [0105] Mg^{2+} 的吸附容量约 $3\text{mEqMg}^{2+}/\text{gmZrP} \sim$ 约 $5\text{mEqMg}^{2+}/\text{gmZrP}$;和
- [0106] 有毒重金属的吸附容量约 $3\text{mEq HM}/\text{gmZrP} \sim$ 约 $9\text{mEq HM}/\text{gmZrP}$;
- [0107] b) pH 约 5.5 $\sim$ 约 6 时, Na^+ 的含量约 $2\text{mEq Na}^+/\text{gmZrP} \sim$ 约 $3\text{mEqNa}^+/\text{gmZrP}$;
- [0108] c) 低于约 $0.05\text{mgPO}_4^{3-}/\text{gmZrP}$ 的最低可浸取的 PO_4^{3-} ;
- [0109] d) 满足 ANSI/AAMI RD-5-1992 在可浸取有毒杂质方面的标准。
- [0110] 48. 按条目 46 所述的磷酸锆, 其中所述磷酸锆没有残留的硫酸盐或氯化物。
- [0111] 49. 按条目 46 所述的磷酸锆, 其中所述磷酸锆具有低于 0.01% 的硫酸盐、氯化物或其混合物。
- [0112] 50. 按条目 46 所述的磷酸锆, 其中所述磷酸锆的 pH 值约 6 $\sim$ 约 7。
- [0113] 51. 按条目 46 所述的磷酸锆, 其中所述磷酸锆具有约 30 $\sim$ 约 40 微米的平均粒径。
- [0114] 52. 一种含有碳酸锆钠的透析筒。
- [0115] 53. 按条目 52 所述的透析筒, 进一步包括磷酸锆。
- [0116] 54. 按条目 53 所述的透析筒, 其中所述磷酸锆是以 Na^+ 和 H^+ 形式的滴定过的磷酸锆。
- [0117] 55. 一种透析筒, 包括条目 32-34 中任一项所述的碳酸锆钠。
- [0118] 56. 一种透析筒, 包括条目 46-51 中任一项所述的磷酸锆和 / 或条目 28 或 29 所述的碱式碳酸锆。
- [0119] 应该理解的是, 上面一般性的描述和下面详细的描述都只是示范性和说明性的, 并且用于提供对本发明作进一步的阐述, 正如所要求保护的。
- [0120] 引入并构成本发明一部分的附图, 说明本发明的具体实施方案并与说明书一起, 作为解释本发明的原理。

附图说明

- [0121] 图 1 是说明制备碳酸锆钠的一个具体实施方案的示意图。

具体实施方式

[0122] 本发明涉及生产碳酸锆钠的方法和涉及生产碱式碳酸锆和磷酸锆的方法。在各种场合下, 原料优选为氯化锆。本发明进一步涉及新型的碳酸锆钠、磷酸锆和碱式碳酸锆。碳酸锆钠、碱式碳酸锆和磷酸锆作为原料可以用于各种工业用途中, 并且还可以用于肾透析以及其它的分离应用中。

[0123] 更详细地说, 在本发明的一个具体实施方案中, 本发明涉及一种生产碳酸锆钠的方法。该方法包括在足够的温度下加热氯化锆和纯碱足够的时间以生成碳酸锆钠。加热前, 可部分或全部形成碳酸锆钠。

[0124] 优选的是, 纯碱是以含水浆料或溶液的形式存在。用于形成溶液或浆料的纯碱的用量最好是制成含纯碱的饱和溶液或浆料的用量。例如, 每升水约 260 克 $\sim$ 约 920 克的纯碱可用来制取饱和溶液或浆料。

[0125] 氯化锆优选具有分子式 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 并且从 Teledyne Wah Chang 公司、Dastech 国际有限责任公司和 Zirconia Sales 有限责任公司的来源可以购得。优选的是, 氯氧

化锆和纯碱的重量比约 3.0 : 1 ~ 约 4.0 : 1 ; 更好的约 3.5 : 1 ~ 约 4.0 : 1 ; 最好的约 3.6 : 1。

[0126] 氯化锆优选以粉末或溶液的形式存在。如以溶液的形式存在,氯化锆优选每升水含有约 400 克的氯化锆。

[0127] 对于上述方法,优选的是,在加热步骤前,优选在环境温度,如室温(例如,约 40° F ~ 约 110° F) 下,搅拌氯化锆和纯碱或通过其它方式加以混合,以形成溶液混合物。有关加热步骤前所获得的亚稳态碳酸锆钠溶液而言,当将氯化锆(溶液或固体)加到纯碱溶液中时,优选形成碳酸锆的凝胶状沉淀。由于该物质是两性的,因此碳酸锆在室温下能再次溶解于过量的纯碱溶液中,以优选形成亚稳态的碳酸锆钠(碱性)溶液。当优化 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 与纯碱的混合比时,混合温度优选保持在约 90° F ~ 约 95° F 的范围内(可借助于混合过程所产生的反应热量),优选使该物质完全溶解以形成清澈的溶液。在室温下贮存数小时,溶液在沉淀开始形成时变得浑浊。起始溶液的浑浊度并不影响产品的粒度和回收率%。尽管如此,优选的是,在形成后立即开始加热亚稳态 SZC 溶液。在加热步骤中,约 150° F 下 SZC 优选由于饱和而开始沉淀。当持续加热时,聚合的 SZC 粒子在碳酸锆钠的最终温度(沸腾)下开始生长成 30 ~ 50 微米的粒径。优选的是,足够的温度是氯化锆与纯碱混合物的沸腾温度。例如,加热的温度可以在约 150° F ~ 250° F(在压力下过热)下持续约 2 小时。在最终温度时的平衡时间约 2 小时。最高的加热温度和最长的加热时间影响所得到的粒径。当加热碳酸锆钠和纯碱时,混合物的优选加热速率约 0.5° F ~ 约 1° F/ 分钟,直至混合物沸腾。在压力下加热混合物可使混合物达到过热的温度。

[0128] 优选的是,在室温下用于获得混合物的搅拌或其它混合方式能导致生成清澈的亚稳态的溶液。在加热步骤的过程中,最好对混合物进行缓慢的搅拌或通过其他方式混合以得到改进的颗粒。

[0129] 在上述方法中,并且在加热步骤后,碳酸锆钠的温度可以从沸腾温度降至约 150° F 或更低的温度。过滤含有碳酸锆钠的这种产品的溶液,回收优选为颗粒状的碳酸锆钠。水的分离可以通过任何一种标准过滤技术来完成,例如使用离心或过滤。之后,过滤后的碳酸锆钠可用水,如 RO 水进行洗涤,以除去任何来自碳酸锆钠的氯化物或其它杂质。通常,许多这些杂质都来源于纯碱。

[0130] 作为所述方法的优选部分,作为可选择方案,可以使用至少一种酸性试剂滴定含碳酸锆钠的碱性浆料,直至 pH 低于约 7,较好的 pH 约 3.5 ~ 约 6.0,最好的 pH 约 6.0。用于滴定的酸性试剂可以是任何能降低碱性浆料 pH 的试剂,较好的是酸,最好的是 HCl,如 1N 的 HCl。滴定后,如前所述可过滤碳酸锆钠,并且可以任选地使用例如 RO 水进行洗涤。洗涤步骤优选降低可浸取的 Na^+ 含量。

[0131] 在使用或不用任选步骤,但优选使用任选步骤下,从上述方法回收的碳酸锆钠(SZC)通常是洗涤过的碳酸锆钠的滤饼。这种碳酸锆钠优选经过干燥,并通常干燥足够时间以形成自由流动的粉末。可以采用任何技术实现干燥,如放置滤饼于盘上再于一炉内进行干燥。优选干燥温度在约 100° F ~ 约 150° F 的范围内。其它的温度也可以使用。在碳酸锆钠干燥的过程中,最终所能达到的水分优选约 10% LOD ~ 约 60% LOD,更好的约 30% LOD ~ 约 35% LOD。图 1 陈述了一种生产 SZC 的优选方法。

[0132] 回收的碳酸锆钠优选具有约 30 微米 ~ 约 50 微米的平均粒径,而其它的粒径也能

获得。

[0133] 本发明的最终形式的碳酸锆钠,以碳酸锆钠的重量计,优选具有约 2wt%~约 5wt%的 Na^+ ;约 44wt%~约 50wt%的 ZrO_2 ;约 12wt%~约 18wt%的 CO_3^{2-} ;和约 30wt%~约 40wt%的 LOD,较好的约 32wt%~约 35wt%的 LOD。LOD 是干燥过程中损失的 SZC 的 wt% 并大部分是 H_2O 。

[0134] 本发明的碳酸锆钠进一步优选满足 ANSI/AAMI RD-5-1992 对可浸取有毒杂质所作的标准。

[0135] 优选的是,本发明的碳酸锆钠能进一步达到下列性能或特性中的一种或多种:

[0136] - 具有约 30~约 35 $\text{mgPO}_4\text{-P/gmSZC}$ 的最小磷酸盐吸收容量;

[0137] - 约 2~约 4 $\text{mEq HCO}_3^-/\text{gmSZC}$ 的最小 HCO_3^- 含量;

[0138] - 约 1.5~约 2.0 $\text{mEqNa}^+/\text{gmSZC}$ 的最大可浸取 Na^+ 含量;

[0139] - 和 / 或滴定过的碳酸锆钠为约 6~约 7 的 pH。

[0140] 优选的是,本发明的碳酸锆钠具有至少一种上述特性,更好的是具有至少两种或三种特性,最好是具有上述所有的特性。

[0141] 在一般的和优选的碳酸锆钠中,如上述优选的 SZC 优选通过提供足够的磷酸盐吸附容量,以经济地用作治疗例如肾病患者的血磷血症的临床吸附剂,而能为腹膜透析或血液透析提供所必须的效能的所要求条件。此外,本发明的碳酸锆钠还能在应用过程中为腹膜透析体液或血液透析体液提供特异的碳酸氢盐含量。如上所述,本发明进一步具有最小的可浸取的 Na^+ 。

[0142] 在颗粒状 SZC 的生产中,产品的粒径和回收率%对于方法的效能,特别是经济性,方法的效率(洗涤,过滤)和产品的质量是重要的。较大的粒径有可能提高聚合颗粒在洗涤过程中抗磨损的稳定性以及改进过滤效率。在晶体生长反应过程中,颗粒的稳定性优选受控于亚稳态 SZC 溶液的 $\text{ZrO}_2\%$,溶液中纯碱与 ZrO_2 的比例,反应的加热速率,最高的加热温度和加热时间。以 30~40 微米范围内的粒径回收 92~98%的产品可以通过调节以下工艺参数而实现:

[0143] 表 1

[0144]

SZC 亚稳态溶液的 $\text{ZrO}_2\%$	5.5~7.0%
溶液中纯碱与 ZrO_2 的反应比	按重量计 3.6 : 1
颗粒生长反应的加热速率	0.5° F ~ 1° F/min
最高加热温度	沸腾~过热(在压力下)
在最高温度下的连续加热时间	2 小时

[0145] 滴定至 3~8 范围内的不同 pH 值的 SZC,具有表 2 所概述的各种质量。筒效能试验表明,在材料试验时,例如在 PD 用的筒中 SZC 的 pH7~8,在初始筒流中可能引起磷酸盐的泄漏和 Na^+ 和 pH 的峰值。

[0146] 表 2

[0147] 作为 pH 函数对透析用颗粒 SZC 的质量变化

[0148]

SZCpH	磷酸盐吸附	可浸取的 Na ⁺ 含量	HCO ₃ ⁻ 含量
3.5	35.12mgPO ₄ -P/gm	—	—
5.0	—	0.87mEq/gm	2.1mEq/gm
6.0	33.9mgPO ₄ -P/gm	1.88mEq/gm	3.05mEq/gm
8.0	33.5mgPO ₄ -P/gm	—	—

[0149]

[0150] 低 pH 值有利于磷酸盐的吸收和降低可浸取的 Na⁺, 但这还能降低用作吸附筒材料的碳酸氢盐含量和缓冲能力。因此, 正如筒效能试验所证实的, pH6.0 ~ 6.5 应当是优选的范围。滴定后, 为了控制可浸取的 Na⁺ 含量, 材料应当用大量的 R0 水进行洗涤直到总溶解固体量低于 300ppm。

[0151] 滴定和洗涤后的滤饼应当在适度的温度 (例如 100° F ~ 150° F) 下进行盘式干燥直到优选水分为约 30 ~ 35% LOD。最终产品优选不过干, 以防止碳酸氢盐的损失。如表 3 所示, 对不同水分的干燥也能影响磷酸盐的吸附容量。最后, 干燥过的产品应当储存在密闭的容器内, 以避免水分和碳酸氢盐含量的损失。

[0152] 表 3

[0153] 作为颗粒 SZCpH6.0 的水分量的函数对磷酸盐吸附容量的变化

[0154]

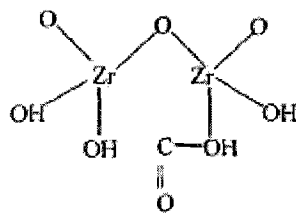
水分 (% LOD)	磷酸盐吸附容量 mgPO ₄ -P/gmSZC
10.6%	21.44
14.9%	22.24
21.0%	24.0
28.3%	27.36
36.7%	28.8
42.9%	30.16
51.6%	29.12
57.9%	28.72

[0155] 筒效能试验表明滴定至 pH6.0 并干燥至水分达 30 ~ 35% LOD 的颗粒 ZSC, 具有足够的磷酸盐吸附容量, 完全可以除去 8 小时治疗过程中 PD 体液中的尿毒症毒素。材料还具有足够的碳酸氢盐, 以保证能维持透析全过程的体液 pH。初始筒流体中的 Na⁺ 和 pH 峰值的

水平总是可以允许的并且还能通过透析前的起动而消除。

[0156] 另外,本发明还涉及生产碱式碳酸锆的方法,碱式碳酸锆优选具有以下化学式:

[0157]



[0158] 在生产碱式碳酸锆时,先用酸性试剂,例如酸(多种)滴定碳酸锆钠的含水浆料至 pH 在约 3.5~约 4.0 的范围内。在把碳酸锆钠加到含水浆料前,其固体形式优选具有的水分约 15%~25% LOD,较好的约 15%~约 20% LOD。尽管任何的碳酸锆钠都可以使用,但优选使用由上述方法所制成的碳酸锆钠。

[0159] 滴定后,含水浆料优选例如 RO 水洗涤。之后,从浆料中回收湿粉状的碱式碳酸锆。碱式碳酸锆的回收可以通过任何回收技术进行,例如真空过滤或离心或其它方式。用于滴定的酸性试剂可以是任何能降低上述 pH 的试剂,但最好使用稀 HCl 或 HNO₃ 或其它酸或其混合物。优选的是,在任何最终回收碱式碳酸锆前,碱式碳酸锆的最终洗涤都在于除去任何的钠。

[0160] 还有,作为本发明的一部分,本发明涉及一般的碱式碳酸锆和优选的新型碱式碳酸锆,它基于碱式碳酸锆的重量计,具有 Na⁺ 含量低于约 1000ppm;

[0161] ZrO₂ 的含量约 35wt%~约 40wt%;和

[0162] CO₃²⁻ 的含量约 8wt%~约 10wt%。

[0163] 优选的是,碱式碳酸锆基本上不含 SO₄²⁻,也基本上不含 Cl⁻,例如低于约 0.01wt%。

[0164] 还有,碱式碳酸锆可以用于各种工业应用中以及吸附剂的应用中。

[0165] 至于生产磷酸锆的方法,该方法包括与用于生产碳酸锆钠所用步骤相类似的步骤。上述讨论的和在碳酸锆钠起始加热步骤和任选过滤和洗涤后所获得的碳酸锆钠,都可用于本法中以制成本发明的磷酸锆。换句话说,另外的氯化锆也可以按上述讨论过的制取碳酸锆钠的方式进行加工处理,所得的碳酸锆钠也可以经过下面所述的后面步骤以获得所要求的磷酸锆。

[0166] 在生产本发明的磷酸锆中,碳酸锆钠优选是通过在足够的温度下加热氯化锆与纯碱足够的时间而制成的碳酸锆钠。优选的原料、温度和时间与上述有关生产碳酸锆钠是相同的。所制成的碳酸锆钠优选冷却至例如约 150° F 的温度,并任选经过过滤和洗涤。之后,碳酸锆钠用苛性钠或其它的合适试剂进行处理以形成碱性含水氧化锆。该含水氧化锆能以浆料的形式,与一种酸性试剂,例如磷酸,最好优选以比例 1:1 稀释的工业级磷酸与碱性含水氧化锆一起,例如在一个反应容器里,在足够的温度下加热足够的时间。优选的是,加热温度如上所述约 180° F 约~约 185° F 并持续 1 小时。之后,把产品冷却至最好约 150° F 的温度,再以酸性磷酸锆 (H⁺ZrP) 过滤。酸性磷酸锆优选用 RO 水洗涤一次或多次,以降低未反应的可浸取的磷酸盐含量。之后,用酸性磷酸锆制成含水浆料,滴定该浆料至 pH 值达约 5~约 6,优选约 5.5~约 6。优选的是,滴定剂是 50% 的苛性钠。之后,过滤和洗涤滴定过的磷酸锆,以降低可浸取的 Na⁺,最好用 RO 水洗涤,以使总溶解固体达到 300ppm 或以下,以降低可浸取的 Na⁺ 至最低程度。

[0167] 之后,干燥洗涤过的磷酸锆,以得到自由流动性粉末,其水分优选约 12 ~ 约 18% LOD。优选的是,只要保持粉末的完整性,干燥可在约 100℃ ~ 约 120℃ 的温度下进行,尽管其它的温度也可以使用。优选的是,粉末的粒径约 30 微米 ~ 约 50 微米,尽管基于所要求的参数也能获得其它粒径。

[0168] 上述的洗涤、过滤和干燥步骤也能通过为所属技术领域的技术人员所通晓的常规技术而实现。

[0169] 优选由本发明的方法获得的磷酸锆,以磷酸锆的重量计,具有下列的特性参数:

[0170] H^+ 含量约 1.4 ~ 约 2.0wt% ;

[0171] Na^+ 含量约 4 ~ 约 6wt% ;

[0172] ZrO_2 含量约 34 ~ 约 37wt% ;

[0173] PO_4^- 含量约 41 ~ 约 43wt% ;和

[0174] H_2O 含量约 14 ~ 约 18wt% 。

[0175] 另外,本发明的磷酸锆优选对铵、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 K^+ 和有毒的重金属具有吸附容量。更为优选的是,吸附容量接近约 20 ~ 约 45mg NH_4-N /gmZrP,较好约 30mg NH_4-N /mgZrP ~ 约 35 NH_4-N /mgZrP,甚至更好约 30mg 或更高 NH_4-N /gmZrP ;约 2 ~ 约 7mEq Ca^{2+} /gmZrP,较好约 3mEq Ca^{2+} /gmZrP ~ 约 5mEq Ca^{2+} /gmZrP,甚至更好约 3mEq Ca^{2+} /gmZrP 或更多 ;约 1 ~ 5mEq Mg^{2+} /gmZrP,较好约 2mEq Mg^{2+} /gmZrP ~ 约 3mEq Mg^{2+} /gmZrP,甚至更好约 2mEq Mg^{2+} /gmZrP 或更多 ;以及就重金属 (HM) 而言,约 3 ~ 约 9mEqHM/gmZrP,较好约 5mEq HM/gmZrP ~ 约 7mEq HM/gmZrP,甚至更好约 6mEq HM/gmZrP 或更高。

[0176] 此外,磷酸锆优选具有 Na^+ 含量约 2mEq Na^+ /gmZrP ~ 约 3mEq Na^+ /gmZrP,较好约 2.4mEq Na^+ /gmZrP,而 pH 约 5.5 ~ 约 6。其它的 pH 值和 Na^+ 含量也可以使用。

[0177] 还有,本发明的磷酸锆对于该材料来说优选具有最小的可浸取 PO_4^{3-} ,较好的是低于约 0.05mg% PO_4^{3-} /gmZrP。

[0178] 此外,磷酸锆的平均粒径优选约 30 ~ 约 40 微米,没有残留的硫酸盐或氯化物 (例如低于 0.01%)。此外,磷酸锆优选满足 ANSI/AAMI RD-5-1992 在可浸取有毒杂质方面的标准,并其在水中时的 pH 值约 6 ~ 约 7。正如早已说明的,磷酸锆可以在各种分离装置,例如透析分离器中使用。

[0179] 通过下列的实施例本发明将得到更进一步的阐明,这些实施例单纯用于举例以说明本发明。

[0180] 实施例

[0181] 实施例 1

[0182] 将 789 克的纯碱溶于 3 升的去离子水中。在搅拌下,将 610 克的 $ZrOCl_2$ 粉末加到纯碱溶液中。持续搅拌一直到固体完全溶解而形成亚稳态的溶液。将该亚稳态溶液以每 10 分钟升温 6 ~ 10° F 的速率缓慢加热直到沸腾或过热温度 (在压力下)。在平衡温度下持续加热 1.5 ~ 2 小时。在约 150° F 开始形成的 SZC 颗粒,在平衡过程中继续生长到粒径为 30 ~ 50 微米。缓慢的搅拌能使粒子生长得更好。在加热后,把产品浆料冷却至约 120° F。过滤出颗粒状的 SZC,滤饼用去离子水洗涤,以除去氯化钠和过剩的碳酸盐。发现 SZC 湿滤饼的产率为 862 克,由亚稳态溶液回收的 ZrO_2 % 为 95%。

[0183] 将 SZC 湿滤饼放回盛于烧杯中的 500ml 去离子水中。在搅拌下,用 3N 的 HCl 滴定所

述浆料。在该 pH 值下继续保持平衡 30 分钟,之后再将 pH 调节至 6.0。过滤出滴定过的 SZC 并用去离子水洗涤,直到滤液中的总溶解固体低于 300ppm。在适度的温度下(约 150° F)于盘式干燥器干燥洗涤过的滤饼直到水分约 30%,形成自由流动性粉末。

[0184] 实施例 2:由氯氧化锆合成 ZrP

[0185] 在搅拌下,将实施例 1 所得洗涤的 SZC 湿滤饼,搅拌下转移至 500ml 的 10% NaOH 中。碱处理持续半小时。然后过滤并用去离子水简单地洗涤。将滤饼转移至反应器内的 1 升的去离子水中。将浆料加热至约 185° F。把 1200gm1 : 1 经稀释的磷酸(与等体积水混合的 600gm76%的 H_3PO_4) 缓慢地加到加热过的浆料中直到添加完毕。在 190° F ~ 195° F 下持续加热 1 小时。然后把产品浆料冷却至 150° F,过滤并用去离子水洗涤以除去过量的磷酸盐。把如此制得的酸性 ZrP 置于 500ml 去离子水中用 50% NaOH 滴定至 pH5.75。过滤滴定过的 ZrP,并用去离子水漂洗,以除去可浸取的 Na^+ ,直到滤液中的总溶解固体低于 300ppm。滴定过的 ZrP 湿滤饼,在洗涤后,采用盘式干燥器干燥至水分为 14 ~ 18%,以形成自由流动性粉末。

[0186] 由本文公开的本发明的说明书和实施,本发明的其它具体实施方案对所属技术领域的技术人员来说将是明显的。说明书和实施例仅供列举说明,本发明的真实范围和精神由所附的权利要求和其等同物所说明。

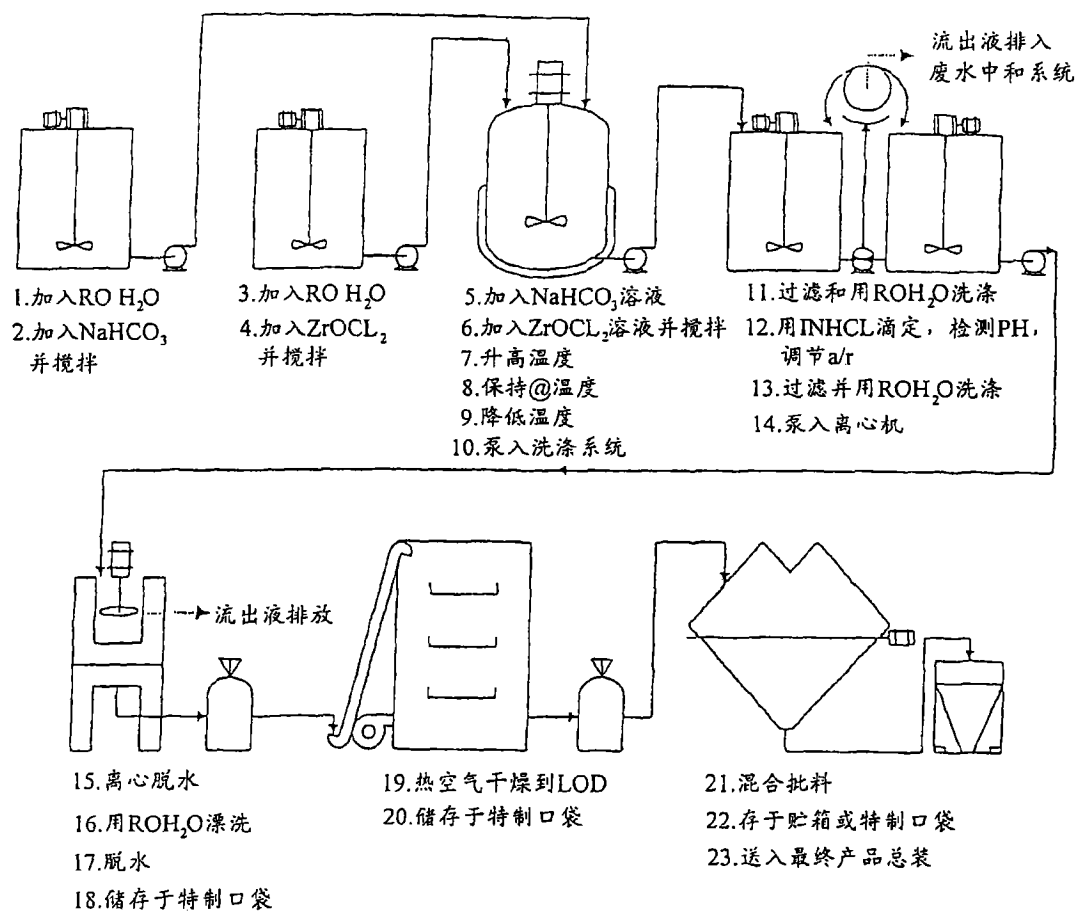


图 1