(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 101589134 B
(45)授权公告日 2012.05.09

(21)申请号 200880002230.4

(22)申请日 2008.01.24

(30)优先权数据
11/627,607 2007.01.26 US

(85)PCT申请进入国家阶段日
2009.07.14

(86)PCT申请的申请数据
PCT/US2008/051915 2008.01.24

(87)PCT申请的公布数据
WO2008/092005 EN 2008.07.31

(73)专利权人 纳尔科公司
地址 美国伊利诺斯

(72)发明人 詹姆士·J·斯瓦茨
普拉萨德·Y·杜吉瑞拉
格雷迪·E·沃利

(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 杨淑媛 郑霞

(51)Int.Cl.
D21C 3/20(2006.01)
C11B 13/00(2006.01)

(56)对比文件
US 4879369 A,1989.11.07, 全文.
US 20040016526 A1,2004.01.29, 全文.
US 3890295 A,1975.06.17, 全文.
CN 1281494 A,2001.01.24, 全文.
张步钿.妥尔油精馏及其开发利用.《现代化工》.1995,(第11期),23-24,33.

审查员 陈伟健

权利要求书 2 页 说明书 7 页

(54)发明名称

用于增大黑液中的妥尔油皂的分离收率的添加剂

(57)摘要

提供了增大黑液中的妥尔油皂的收率的方法。在一个实施方案中,该方法包括向黑液中添加分离助剂。分离助剂包括式 $RO[(CH_2CHCH_3O)_x(CH_2CH_2O)_y]M$ 的烷基醇烷氧基化物及其组合,其中 R 是约 8 到约 22 个碳原子的直链或支链的烷基;x 是 1 到约 20;y 是约 20 到约 80 且 M 是 H 或碱金属。

CN 101589134 B

1. 一种从木质碱法制浆中产生的废的黑液回收妥尔油皂的方法，所述方法包括：

在硫酸盐法之后进行的黑液回收工艺期间向所述废的黑液中添加选自由式 $RO[(CH_2CHCH_3O)_x(CH_2CH_2O)_y]M$ 的烷基醇烷氧基化物及其组合组成的组的分离助剂，其中 R 是 8 到 22 个碳原子的直链或支链的烷基；x 是 1 到 20；y 是 20 到 80 且 M 是 H 或碱金属；以及

从所述废的黑液分离出所述妥尔油皂。

2. 如权利要求 1 所述的方法，其中 M 是 H。

3. 如权利要求 1 所述的方法，其中 M 是 K。

4. 如权利要求 1 所述的方法，其中 R 是 16 个碳原子的直链或支链烷基。

5. 如权利要求 1 所述的方法，其中所述烷基醇烷氧基化物是嵌段聚合物。

6. 如权利要求 1 所述的方法，其中所述废的黑液中的所述分离助剂的浓度的范围在 0.25ppm 到 250ppm。

7. 如权利要求 1 所述的方法，其中所述废的黑液中的所述分离助剂的浓度的范围在 1.5ppm 到 35ppm。

8. 如权利要求 1 所述的方法，其中所述分离助剂以水溶液组分被添加到所述废的黑液中。

9. 如权利要求 1 所述的方法，其中所述分离是通过皂撇油器进行的。

10. 一种从木质碱法制浆中产生的废的黑液生产妥尔油脂肪酸的方法，所述方法包括：

在硫酸盐法之后进行的黑液回收工艺期间向所述废的黑液中添加选自由式 $RO[(CH_2CHCH_3O)_x(CH_2CH_2O)_y]M$ 的烷基醇烷氧基化物及其组合组成的组的分离助剂，其中 R 是 8 到 22 个碳原子的直链或支链的烷基；x 是 1 到 20；y 是 20 到 80 且 M 是 H 或碱金属；

从所述废的黑液分离出妥尔油皂；以及

将所述妥尔油皂精制成妥尔油脂肪酸。

11. 如权利要求 10 所述的方法，其中 M 是 H。

12. 如权利要求 10 所述的方法，其中 M 是 K。

13. 如权利要求 10 所述的方法，其中 R 是 16 个碳原子的直链或支链烷基。

14. 如权利要求 10 所述的方法，其中所述烷基醇烷氧基化物是嵌段聚合物。

15. 如权利要求 10 所述的方法，其中所述废的黑液中的所述分离助剂的浓度的范围在 0.25ppm 到 250ppm。

16. 如权利要求 10 所述的方法，其中所述废的黑液中的所述分离助剂的浓度的范围在 1.5ppm 到 35ppm。

17. 如权利要求 10 所述的方法，其中所述分离是通过皂撇油器进行的。

18. 如权利要求 10 所述的方法，其中所述精制是通过选自由酸化、分馏、蒸馏及其组合组成的组的工艺来进行的。

19. 一种生产妥尔油脂肪酸的方法，所述方法包括：

加热包括氢氧化钠和硫化钠的蒸煮液中的木屑以形成包括木浆的黑液；

从所述黑液分离出所述木浆以形成废的黑液；

在硫酸盐法之后进行的黑液回收工艺期间向所述废的黑液中添加选自由式 $RO[(CH_2CHCH_3O)_x(CH_2CH_2O)_y]M$ 的烷基醇烷氧基化物及其组合组成的组的分离助剂，其中 R 是

8 到 22 个碳原子的直链或支链的烷基 ;x 是 1 到 20 ;y 是 20 到 80 且 M 是 H 或碱金属 ;

从所述废的黑液分离出妥尔油皂 ;以及

将所述妥尔油皂精制成妥尔油脂肪酸。

20. 如权利要求 19 所述的方法,其中所述精制是通过选自由酸化、分馏、蒸馏及其组合组成的组的工艺来进行的。

用于增大黑液中的妥尔油皂的分离收率的添加剂

技术领域

[0001] 本公开内容通常涉及木浆的化学处理。更具体地说，本公开内容涉及分离助剂在黑液回收工艺中的用途。

[0002] 背景

[0003] 硫酸盐法过程中的木质碱法制浆除产生包括松油脂和妥尔油皂在内的各种可回收的松脂之外，还产生了木浆。从制浆废液 (spent pulping liquor) 中回收妥尔油皂在制浆工艺中是重要的单元操作，这是因为妥尔油皂是可销售的给料，其被进一步处理并分馏成妥尔油脂肪酸、树脂酸和植物甾醇。

[0004] 妥尔油脂肪酸在多种化学应用中用作脂肪酸源，且一旦进一步衍生就产生用在许多应用中的表面活性剂、醇酸树脂和聚酰胺树脂，这些应用包括化妆品、印刷油墨和表面涂层。重要的是，植物甾醇是使用在药物应用中的各种前体甾族化合物（如，β-谷甾醇）的天然来源，药物应用包括治疗心血管疾病及其潜在症状、脂类代谢和癌症。

[0005] 除了作为化学给料的价值之外，如果未正确地处理的话，妥尔油皂能够在硫酸盐回收工艺和随后的造纸工艺中引起操作问题。一些这样的操作问题可以包括蒸发器污垢、蒸发器结垢、形成沥青、需要漂白化学品、造纸机起泡、回收炉发黑、废水处理厂性能以及占工厂流出物毒性的 80％的松香酸皂。

[0006] 概述

[0007] 本公开内容涉及用于增大黑液中的妥尔油皂的收率的方法。在一个实施方案中，本方法包括向黑液中添加一种或多种分离助剂。分离助剂包括一种或多种具有式 $RO[(CH_2CHCH_3O)_x(CH_2CH_2O)_y]M$ 的烷基醇烷氧基化物及其组合。R 是约 8 到约 22 个碳原子的直链或支链的烷基；x 是 1 到约 20； y 是约 20 到约 80 且 M 是 H 或碱金属。分离助剂的添加增大了黑液中的妥尔油皂的分离收率。随后，可以使用任何合适的工艺将妥尔油皂与黑液分离。

[0008] 在一个实施方案中，M 是 H。

[0009] 在一个实施方案中，M 是 K。

[0010] 在一个实施方案中，R 是约 16 个碳原子的直链或支链烷基。

[0011] 在一个实施方案中，烷基醇烷氧基化物是嵌段聚合物。

[0012] 在一个实施方案中，黑液中的分离助剂的浓度的范围在约 0.25ppm 到约 250ppm。

[0013] 在一个实施方案中，黑液中的分离助剂的浓度的范围在约 1.5ppm 到约 35ppm。

[0014] 在一个实施方案中，将分离助剂以水溶液组分添加到黑液中。

[0015] 在一个实施方案中，由皂撇油器 (soap skimmer) 进行分离。

[0016] 在另一个实施方案中，本公开内容提供了一种增大黑液中的妥尔油脂肪酸的收率的方法。本方法包括向黑液中添加分离助剂。分离助剂包括一种或多种具有式 $RO[(CH_2CHCH_3O)_x(CH_2CH_2O)_y]M$ 的烷基醇烷氧基化物及其组合，其中 R 是约 8 到约 22 个碳原子的直链或支链的烷基；x 是 1 到约 20；y 是约 20 到约 80 且 M 是 H 或碱金属。该方法进一步包括将妥尔油皂与黑液分离并将妥尔油皂精制成妥尔油脂肪酸。

[0017] 在一个实施方案中，通过诸如，如酸化、分馏、蒸馏及其组合的工艺来进行精制。

[0018] 在一个可选择的实施方案中，本公开内容提供了一种生产妥尔油脂肪酸的方法。该方法包括在包括氢氧化钠和硫化钠的蒸煮液中加热木屑以形成包括木浆的黑液以及将木浆与黑液分离。向黑液中添加一种或多种分离助剂。分离助剂包括一种或多种具有式 $RO[(CH_2CHCH_3O)_x(CH_2CH_2O)_y]M$ 的烷基醇烷氧基化物及其组合，其中 R 是约 8 到约 22 个碳原子的直链或支链的烷基；x 是 1 到约 20；y 是约 20 到约 80 且 M 是 H 或碱金属。将妥尔油皂与黑液分离并精制成妥尔油脂肪酸。

[0019] 在一个方面，本发明提供了一种从木质碱法制浆中产生的废的黑液回收妥尔油皂的方法，所述方法包括：

[0020] 在硫酸盐法之后进行的黑液回收工艺期间向所述废的黑液中添加选自由式 $RO[(CH_2CHCH_3O)_x(CH_2CH_2O)_y]M$ 的烷基醇烷氧基化物及其组合组成的组的分离助剂，其中 R 是 8 到 22 个碳原子的直链或支链的烷基；x 是 1 到 20；y 是 20 到 80 且 M 是 H 或碱金属；以及

[0021] 从所述废的黑液分离出所述妥尔油皂。

[0022] 在本发明的从木质碱法制浆中产生的废的黑液回收妥尔油皂的方法中，M 可以是 H。

[0023] 所述方法中，M 可以是 K。

[0024] 所述方法中，R 可以是 16 个碳原子的直链或支链烷基。

[0025] 所述方法中，所述烷基醇烷氧基化物可以是嵌段聚合物。

[0026] 所述方法中，所述废的黑液中的所述分离助剂的浓度的范围可以在 0.25ppm 到 250ppm。

[0027] 所述方法中，所述废的黑液中的所述分离助剂的浓度的范围可以在 1.5ppm 到 35ppm。

[0028] 所述方法中，所述分离助剂可以以水溶液组分被添加到所述废的黑液中。

[0029] 所述方法中，所述分离可以是通过皂撇油器进行的。

[0030] 在另一个方面，本发明提供了一种从木质碱法制浆中产生的废的黑液生产妥尔油脂肪酸的方法，所述方法包括：

[0031] 在硫酸盐法之后进行的黑液回收工艺期间向所述废的黑液中添加选自由式 $RO[(CH_2CHCH_3O)_x(CH_2CH_2O)_y]M$ 的烷基醇烷氧基化物及其组合组成的组的分离助剂，其中 R 是 8 到 22 个碳原子的直链或支链的烷基；x 是 1 到 20；y 是 20 到 80 且 M 是 H 或碱金属；

[0032] 从所述废的黑液分离出妥尔油皂；以及

[0033] 将所述妥尔油皂精制成妥尔油脂肪酸。

[0034] 在本发明的一种从木质碱法制浆中产生的废的黑液回收妥尔油脂肪酸的方法中，M 可以是 H。

[0035] 所述方法中，M 可以是 K。

[0036] 所述方法中，R 可以是 16 个碳原子的直链或支链烷基。

[0037] 所述方法中，所述烷基醇烷氧基化物可以是嵌段聚合物。

[0038] 所述方法中，所述废的黑液中的所述分离助剂的浓度的范围可以在 0.25ppm 到 250ppm。

[0039] 所述方法中，所述废的黑液中的所述分离助剂的浓度的范围可以在 1.5ppm 到

35ppm。

[0040] 所述方法中，所述分离可以是通过皂撇油器进行的。

[0041] 所述方法中，所述精制可以是通过选自由酸化、分馏、蒸馏及其组合组成的组的工艺来进行的。

[0042] 在另一方面，本发明提供了一种生产妥尔油脂肪酸的方法，所述方法包括：

[0043] 加热包括氢氧化钠和硫化钠的蒸煮液中的木屑以形成包括木浆的黑液；

[0044] 从所述黑液分离出所述木浆以形成废的黑液；

[0045] 在硫酸盐法之后进行的黑液回收工艺期间向所述废的黑液中添加选自由式 $RO[(CH_2CHCH_3O)_x(CH_2CH_2O)_y]M$ 的烷基醇烷氧基化物及其组合组成的组的分离助剂，其中 R 是 8 到 22 个碳原子的直链或支链的烷基；x 是 1 到 20；y 是 20 到 80 且 M 是 H 或碱金属；

[0046] 从所述废的黑液分离出妥尔油皂；以及

[0047] 将所述妥尔油皂精制成妥尔油脂肪酸。

[0048] 在本发明的生产妥尔油脂肪酸的方法中，所述精制可以是通过选自由酸化、分馏、蒸馏及其组合组成的组的工艺来进行的。

[0049] 本公开内容的一个优势是提供一种用于增大黑液中的妥尔油皂的分离收率的方法。

[0050] 本公开内容的另一个优势是提供一种用于增大妥尔油皂的回收率的改进方法。

[0051] 本公开内容的又一个优势是提供一种用于生产妥尔油脂肪酸的改进方法。

[0052] 此处描述了另外的特征和优势，且从下面的详细描述看，这些另外的特征和优势将是明显的。

[0053] 详细描述

[0054] 本公开内容涉及从木质制浆工艺中提高副产物的产量。更具体地说，本公开内容涉及用于增大黑液中的妥尔油皂的收率的方法。

[0055] 正如此处使用的，术语“黑液”意指从已经经受硫酸盐法的木屑得到的制浆废液，正如技术人员理解的。例如，在木浆流已经在硫酸盐法中经受蒸煮之后的鼓式洗涤过程中，黑液通常被分离。

[0056] 正如此处使用的，术语“烷基醇”意指式 ROH 的化合物或化合物的混合物，其中 R 是直链或支链的 C_8-C_{22} 烷基。

[0057] 正如此处使用的，术语“氢氧化物碱 (hydroxide base)”意指诸如钠、钾、钙、镁、锂以及类似物的碱金属的氢氧化物 (OH) 盐。

[0058] 正如此处使用的，术语“白液”意指碱金属氢氧化物和硫化物的含水混合物，其包括或不包括另外的添加剂且浓度是本领域众所周知的。

[0059] 与纸浆中剩余的木质素的量成正比的卡伯值是在 TAPPI 法 T 236cm-85 中规定的条件下，由 1 克不含水的纸浆所消耗的 0.1N 高锰酸钾溶液的体积（以毫升计）。

[0060] 在通常的制浆工艺中，去木质素是允许木纤维彼此分离的主要反应。各种机械方法和化学方法用于引起这种分离，但最广泛使用的技术被认为是硫酸盐法，硫酸盐法生产的纸浆赋予纸制品高的强度和良好的老化特性。

[0061] 在硫酸盐法中，氢氧化钠和 / 或硫化钠的蒸煮液（如，白液）用于从木质（如，呈木屑形式）中提取木质素。提取或去木质素的工艺是在蒸煮器中按批次进行或连续进行的。

蒸煮器中的 pH 通常在约 11 和约 14 之间。

[0062] 将蒸煮器中的液体温度维持在约 150℃到约 170℃之间。完成蒸煮通常需要约 2 小时到约 6 小时的时段。蒸煮液渗透木屑对制浆工艺的成功是至关重要的。纸浆的均匀性与造纸操作的简便和最终产品的质量直接相关。蒸煮液充分地移动入木质中在制浆工艺中是基本的第一步骤。为释放纤维而去除足够的木质素要求黑液渗透并扩散入木屑中，且然后均匀分布于整个木质中。

[0063] 蒸煮和脱树脂可以被认为是以下面的方式发生的 :1) 通过含水的碱性流体润湿木屑和树脂 ;2) 通过此流体渗透木屑 ;3) 通过含水的碱性流体进入木屑流通道中而促使树脂和脂肪酸聚集体破裂以及木屑脱纤维 ;以及 4) 稳定分散的树脂颗粒，从而减少它们再沉积到纤维素纤维上。

[0064] 表面活性剂可以通过不同的机理辅助该工艺的上面的各步骤，机理诸如润湿、乳化以及将这些树脂质材料分散入和分散出木质结构中。这导致了蒸煮和洗涤阶段后较低的纸浆树脂含量。对溶解级纸浆来说，可能需要将纸浆树脂含量减少至非常低的水平，以阻止树脂对醋酸酯和粘胶特性的不利影响。在造纸纸浆中，这些提取物当在木屑加工成纸浆和纸制品的过程中释放时，可能引起工厂设备上麻烦的沥青沉积、引纸压榨 (presspicking) 以及低质量地生产。因此，有效的纸浆脱树脂助剂可以在包括 KAMYR 工艺在内的批次和连续的工艺中用于制造纸浆以及溶解纸浆。

[0065] 在蒸煮步骤后，含有木屑的蒸煮液被转移到放空罐中。在放空罐中，木屑破裂成单纤维（如，纸浆）以形成纸浆流。在约 95℃到 110℃的温度下操作放空罐。

[0066] 从放空罐中，来自纸浆流的纸浆可以在，如旋转真空转筒洗涤器中被洗涤以将处理过的木浆与液体载体流分离。这种纸浆的洗涤 / 分离产生黑液 （即，制浆废液）。在制造纸制品之前，木浆可以接受进一步的处理，如漂白。

[0067] 可以使黑液经受蒸发工艺以使其浓缩。根据本公开内容的不同实施方案可以进一步处理黑液。

[0068] 在一个实施方案中，该方法包括向黑液中添加一种或多种分离助剂。分离助剂包括一种或多种具有式 $RO[(CH_2CHCH_3O)_x(CH_2CH_2O)_y]M$ 的烷基醇烷氧基化物及其组合。R 是约 8 到约 22 个碳原子的直链或支链的烷基 ;x 是 1 到约 20 ;y 是约 20 到约 80 且 M 是 H 或碱金属。令人惊奇地发现，添加分离助剂增大了黑液中的妥尔油皂的分离收率。例如，添加分离助剂时，更大量的妥尔油皂将会升至黑液的顶部。随后，可以使用任何合适的工艺，诸如，如皂撇油器使妥尔油皂与黑液分离。

[0069] 应该理解，可以在任何时刻，将任何合适量的分离助剂添加到黑液中。可以任何形式（如，固体、液体）以及与任何额外的组分（如，水溶液的一部分）一起，如呈混合物的形式，将分离助剂添加到黑液中。优选地，可以添加适量的分离助剂，使得黑液中的分离助剂的浓度范围在约 0.25ppm 到约 250ppm。更优选地，黑液中的分离助剂的浓度范围在约 1.5ppm 到约 35ppm。

[0070] 黑液通常含有 14％到 18％的固体。固体是约 65％的源于木质的有机物和 35％的源于白色蒸煮液的无机盐。溶解的木质组分可以被分成许多馏分 :1) 木质材料（由电离酚基和羧酸基团溶解的大分子胶体）;2) 糖精酸（水溶性羟基酸 ;糖降解产物）;3) 低分子量有机酸（乙酸、甲酸、乙醇酸、乳酸等）;以及 4) 提取物（脂肪酸、松香酸，以及它们的酯、中

性馏分）。

[0071] 提取物是与黑液自然分离的皂的来源。黑液皂（即，妥尔油皂）因它们的热值而被燃烧或者被回收以及进一步处理以得到粗妥尔油 (CTO)，粗妥尔油是工厂收益的重要来源。在制浆工艺的不同位置处，黑液皂自然地与黑液分离。皂分离成层状液晶相。这种相分离的材料可以被观察到漂浮在洗浆器大缸中、滤液和稀黑液罐的表面处，以及大量的在泡沫塔和黑液皂撇油器处。黑液皂撇去物 (black liquor soap skimming) 可以从不同的位 置被收集，并被一起集中在中心收集罐内，在酸化之前，撇去物可以被容纳在中心收集罐中。

[0072] 黑液皂撇去物通常包括脂肪酸盐和松香酸盐（即离子型表面活性剂）、脂肪酸酯和松香酸酯以及中性组分的混合物。是天然产物的黑液皂撇去物包含数百种不同的化合物。占优势的给定成分随树种类、制浆化学品和遗传因素变化。脂肪酸主要是含少量亚麻酸、硬脂酸和棕榈酸的油酸和亚油酸。松香酸是具有通式 $C_{20}H_{30}O_2$ 的单羧基二萜酸 (mono-carboxylic diterpeneacid)。主要的松香酸是松香酸 (abietic acid) 和脱氢松香酸，尽管出现了许多明显不同的异构体。松香酸和脱氢松香酸都包含三个六元环。脱氢松香酸包含一个芳环，且因而不同于包含三个不饱和环的松香酸。通常称为不皂化物的中性馏分是包括植物甾醇、脂肪醇和蜡醇、萜和烃在内的多种物质的混合物。

[0073] 黑液中的提取物被部分溶解，且因此，黑液是胶态系统。提取物可以在黑液中呈若干不同的状态，所述状态包括真溶液、胶束溶液、液晶相和最后是液晶皂。这些胶体状态大部分同时出现且彼此处于一种平衡。妥尔油皂的聚集体态取决于分散的皂的浓度以及取决于液体的盐含量和固体含量。因为黑液在回收炉中燃烧之前，通常在蒸发器中被浓缩，所以黑液胶体连续经受应力。随着从黑液中蒸发水，固体含量的连续增大产生了应力。当去除水时，黑液的盐含量增大，从而造成天然地盐析出存在的任何有机物。据记载，皂的最小溶解度是 22％和 28％之间的黑液固体含量。诸如残余的有效碱、温度以及可能的存在于液体中的脂肪酸对松香酸的比的其他因素也可以影响溶解度，且因此影响妥尔油皂出现相分离的倾向。

[0074] 脂肪酸盐和松香酸盐形成使提取物的中性馏分溶解的胶束。形成胶束表明开始出现相分离，这取决于许多因素。这些因素包括盐含量、脂肪酸对松香酸的比以及温度。通常而言，当盐含量增大时，形成胶束时的皂的浓度降低，即皂较不易溶。当脂肪酸皂对松香酸皂的比在 1 ： 1 和 2 ： 1 之间时的混合胶束比任一种单独的皂的胶束更稳定。在 20℃和 80℃之间，胶束的形成与温度无关，但是在更高的温度下，皂变得更易溶解。黑液中有少量的皂留下，所述皂以呈真溶液，而不是胶束溶液的单独的皂单体存在， 或者以与胶束溶液平衡的皂单体存在。在皂撇油器之后，残余皂难以去除且通常仍留在黑液中。虽然在黑液中形成的皂颗粒（如，妥尔油皂）自然地与溶液分离，但在本发明的可选择的实施方案中，添加分离助剂显著地增大了黑液中妥尔油皂的分离。

[0075] 在另一个实施方案中，本公开内容提供了一种增大黑液中的妥尔油脂肪酸的收率的方法。该方法包括向黑液中添加分离助剂。分离助剂包括一种或多种具有式 $RO[(CH_2CHCH_3O)_x(CH_2CH_2O)_y]M$ 的烷基醇烷氧基化物及其组合，其中 R 是约 8 到约 22 个碳原子的直链或支链的烷基 ；x 是 1 到约 20 ；y 是约 20 到约 80 且 M 是 H 或碱金属。该方法进一步包括将妥尔油皂与黑液分离并将妥尔油皂精制成妥尔油脂肪酸。

[0076] 例如，精制工艺可以包括酸化妥尔油皂以得到粗妥尔油。粗妥尔油可以在诸如，如

分馏、蒸馏或其组合的任何合适的分离工艺中被进一步精制，以产生可使用在多种不同应用中的妥尔油脂肪酸。

[0077] 在一个可选择的实施方案中，本公开内容提供了一种生产妥尔油脂肪酸的方法。该方法包括在包括氢氧化钠和硫化钠的蒸煮液中加热木屑以形成包括木浆的黑液以及将木浆与黑液分离。向黑液中添加一种或多种分离助剂。分离助剂包括一种或多种具有式 $RO[(CH_2CHCH_3O)_x(CH_2CH_2O)_y]M$ 的烷基醇烷氧基化物及其组合，其中 R 是约 8 到约 22 个碳原子的直链或支链的烷基；x 是 1 到约 20；y 是约 20 到约 80 且 M 是 H 或碱金属。将妥尔油皂与黑液分离并精制成妥尔油脂肪酸。

[0078] 此公开内容的烷基醇烷氧基化物包括式 $RO[(CH_2CHCH_3O)_x(CH_2CH_2O)_y]M$，其中 R 是约 8 到约 22 个碳原子的直链或支链的烷基；x 是 1 到约 20；y 是约 20 到约 80 且 M 是 H 或碱金属。烷基醇烷氧基化物可以是通过在氢氧化物碱的存在下，加热 C_4-C_{40} 烷基醇或 C_4-C_{40} 烷基醇的混合物（两者在此处都以 ROH 表示）与氧化丙烯以及任选的氧化乙烯来制备的。优选地，在约 150℃的温度下，在约 50psi 到约 75psi 的压力下在压力容器中进行反应。所得到的烷氧基化物可以保持盐形式或被酸中和。

[0079] 氧化乙烯和氧化丙烯可以无规方式或以嵌段方式被添加。正如此处使 用的，术语“嵌段聚合物”意指由氧化丙烯和氧化乙烯的嵌段添加而产生的聚合物。正如此处使用的，术语“杂聚物(hetero polymer)”意指由氧化丙烯和氧化乙烯的无规添加而产生的聚合物。

[0080] 氧化乙烯和氧化丙烯的无规添加包括将两种组分同时添加到醇中，使得添加到醇中的速率受到它们相对的量和反应速率的控制。因而，在无规添加的情况下，应理解，上面的式不是结构式，而只是表示添加到醇 ROH 中的氧化乙烯和氧化丙烯的摩尔量，x 和 y。

[0081] 在嵌段添加的情况下，氧化乙烯或氧化丙烯可以首先被添加到醇中并允许反应。然后，添加另一组分并允许反应。在嵌段添加的情况下，上面的式表示烷氧化醇的结构，除了 $(C_2H_4O)_x$ 和 $(C_3H_6O)_y$ 基团可能被颠倒之外，这取决于是氧化丙烯还是氧化乙烯首先被添加。所得到的聚合物是高度水溶性的固体。

[0082] 在一个实施方案中，M 是 H 或 K。在另一个实施方案中，R 是约 8 到约 22 个碳原子的直链或支链的烷基；x 是 1 到约 20；y 是约 20 到约 80 且 M 是 H 或碱金属。在一个实施方案中，烷基醇烷氧基化物是嵌段聚合物。在另一个实施方案中，烷基醇烷氧基化物是杂聚物。

[0083] 虽然此处描述的特定的百分数和工艺参数是优选的，但是可以采用其他百分数和参数。

[0084] 作为实例而不是限制，下面是本发明各种实施方案的示例。

[0085] 实施例 1

[0086] 进行了使用分离助剂的一系列现场试验约一个月时间段。在试验过程中，使用下面的工艺条件来评估分离助剂对增大黑液中的妥尔油皂的分离收率的影响。

[0087] 表 1

[0088]

蒸煮特性（digester property）	
氢氧化钠浓度（活性碱）	6.9 AA
硫化钠浓度（硫化度）	28
木屑的量	190 tph
白液的量	673 gpm
液体对木质的比	20.8％ AA
木质种类	南方松
蒸煮时间	6 小时
蒸煮温度	150℃－180℃
蒸煮压力	160 psi
最终纸浆（finished pulp）的卡伯值	25
蒸煮收率（digester yield）	48
蒸煮结束时的黑液固体物	18.50％

[0089] 表 2

[0090]

回收率特性（蒸煮后（post digester））	
液体固体物	29.3％
温度	190°F
pH	12
流入撇油器的液体流量	955 gpm
流出撇油器的液体流量	955 gpm
撇油器中的液体停留时间	6 小时
产物剂量和给点描述	25 ppm
粗妥尔油皂（CTOS）/1000 lbs 黑液固体物（BLS）的比（蒸发器中残留物）	28.5
CTOS/1000 lbs BLS 的比（撇油器出口）	14.4
CTOS/1000 BLS 的比（w/化学处理出口）	6.4

[0091] 对试验数据的检查显示了当添加分离添加剂时，从黑液中得到的妥尔油皂的收率（即，从撇油过程（skimming process）收集的量）有大的增加。妥尔油皂的试验前（即，未添加分离助剂）值是约 105 磅妥尔油皂 / 每吨产生的浆。在使用分离助剂的试验过程中，收率增大至约 215 磅妥尔油皂 / 每吨产生的浆。因此，从黑液中产生的妥尔油皂的收率比在没有分离助剂的情况下产生的妥尔油皂的量增大了约 100％或更大。

[0092] 应该理解，此处描述的目前优选的实施方案的各种变化和修改对本领域的技术人员来说是明显的。可以进行这样的变化和修改而并不偏离本主题的主旨和范围且不会削弱本主题的预期的优势。因此，期望这样的变化和修改由所附的权利要求覆盖。