



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101346510 B

(45) 授权公告日 2013. 03. 13

(21) 申请号 200680049265. 4

(22) 申请日 2006. 12. 14

(30) 优先权数据

11/332, 741 2006. 01. 13 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2008. 06. 26

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2006/062060 2006. 12. 14

(87) PCT申请的公布数据

W02007/087100 EN 2007. 08. 02

(73) 专利权人 赛拉尼斯醋酸盐有限公司

地址 美国德克萨斯州

(72) 发明人 王林富 亨利·P·斯道格纳

丹尼斯·G·弗洛恩

劳顿·E·科伊热 查尔斯·E·托尼

比理·C·巴特逊

(74) 专利代理机构 北京中安信知识产权代理事

务所(普通合伙) 11248

代理人 王立昌

(51) Int. Cl.

D06M 13/00(2006. 01)

(56) 对比文件

US 6214164 B1, 2001. 04. 10, 全文.

US 2645576, 1953. 07. 14, 全文.

US 2645576, 1953. 07. 14, 全文.

CA 2241193 A1, 1997. 07. 03,

US 2041958, 1936. 05. 26, 全文.

US 2385259, 1945. 09. 18, 全文.

CN 1145358 A, 1997. 03. 19, 全文.

US 5879408 A, 1999. 03. 09, 全文.

US 5977346 A, 1999. 11. 02, 全文.

审查员 董立

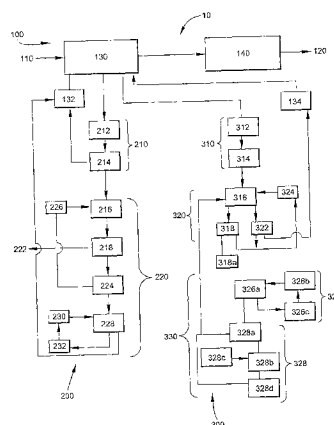
权利要求书 1 页 说明书 5 页 附图 1 页

(54) 发明名称

纤维素酯的制造: 浆料预处理中的碱和 / 或酸的回收

(57) 摘要

本发明描述了一种纤维素酯的制造工艺。该工艺包括步骤: 用碱、或酸、或此二者清除杂质的浆料预处理; 酯化经预处理的浆料; 及回收来自预处理步骤的碱、或酸、或此二者。



1. 一种制造纤维素酯的工艺,其中,该工艺包括用碱清除杂质的浆料预处理步骤、回收来自预处理步骤的物质流中的碱的步骤、以及酯化经预处理的浆料的步骤,回收碱的步骤中的改进之处包括步骤:

过滤来自预处理步骤的碱流中的杂质,并且形成返回至浆料预处理步骤的滤液和过滤器浓缩物,所述过滤器浓缩物包含来自预处理步骤的所述碱流中的杂质和碱,

用沉淀剂来沉淀所述过滤器浓缩物中的所述杂质,以及形成沉淀的所述杂质和沉淀剂与碱的混合物,

从沉淀剂和碱的混合物中分离沉淀剂,并形成沉淀剂流和碱流,

在使碱返回到浆料的预处理之前清除碱流中的杂质,所述清除选自于萃取和吸附。

2. 如权利要求 1 所述的工艺,其中,过滤包括步骤:

纳滤碱流中的杂质。

3. 如权利要求 1 所述的工艺,其中,过滤包括步骤:

预过滤碱流中具有预定尺寸的颗粒,

纳滤经预过滤的碱流中的杂质,和

使来自纳滤的滤液返回到浆料预处理。

4. 如权利要求 3 所述的工艺,其中,预定的尺寸选自于 > 5 微米的颗粒尺寸。

5. 如权利要求 1 所述的工艺,其中,沉淀剂选自于醇、酮、及其混合物。

6. 如权利要求 5 所述的工艺,其中,醇选自于含 1 至 4 个碳的醇。

7. 如权利要求 5 所述的工艺,其中,酮为丙酮。

8. 如权利要求 1 所述的工艺,进一步包括步骤:

使沉淀的杂质与沉淀剂和碱的混合物分离。

9. 如权利要求 1 所述的工艺,其中,分离为蒸馏。

10. 如权利要求 1 所述的工艺,其中,用于清除杂质的浆料预处理进一步包括使用酸和回收酸。

11. 如权利要求 10 所述的工艺,其中,回收进一步包括步骤:

蒸馏来自预处理步骤的酸。

12. 如权利要求 10 所述的工艺,其中,回收进一步包括步骤:

过滤来自预处理步骤的酸,并形成滤液流和浓缩物流;

使酸与滤液流分离;和

使酸与浓缩物流分离。

纤维素酯的制造：浆料预处理中的碱和 / 或酸的回收

技术领域

[0001] 本发明针对的是制造纤维素酯所用浆料的预处理当中的碱和 / 或酸的回收。

背景技术

[0002] 一般来说,在纤维素酯的制造当中,纤维素(通常来自棉绒或高等级木浆)被打开、活化、酯化、及任选地去酯化,以达到低于 100% 纤维素的酯化程度。

[0003] 高等级木浆指的是包含大量 α 纤维素和很少杂质的纤维素原料。杂质主要包括半纤维素(例如,木聚糖和甘露聚糖)、木质素和树脂(也称作有机溶剂提取物,包括例如脂肪酸、脂肪醇、脂肪酯、松香和蜡)。例如,一种典型的“醋酸酯”(acetate)等级的浆料包含 > 95% 的 α 纤维素和 1-3% 的半纤维素;一种典型的“粘胶纤维”(viscose)等级的浆料包含 90-95% 的 α 纤维素和 4-5% 的半纤维素;“纸张 / 绒毛”等级的浆料包含约 80% 的 α 纤维素和 15-20% 的半纤维素。当然,较高等级的浆料比较低等级的浆料更昂贵。期望的是能够使用较低等级的浆料,但较低等级的浆料对所得纤维素酯的生产和质量是不利的。

[0004] 下面,将要参照醋酸纤维素对纤维素酯的散开、活化、酯化及任选的去酯化进行简要的描述,但本发明并不因此而受到限制。散开及活化指的是破碎浆料在诸如醋酸的弱酸中的润湿或浸透;去除杂质不是这一步骤的目的。酯化(或乙酰化)指的是通过活化纤维素与醋酸酐的反应,用乙酰基取代纤维素骨架上的基本上 100% 的羟基(OH)基团(取代度 D. S. = 3)。去酯化(或水解或熟化)指的是通过与水的反应,用 OH 基团取代一些乙酰基(通常取代度在 2.1 和 2.7 之间)。

[0005] 在 2005 年 6 月 16 日提交的序列号为 11/155133 的美国专利申请中,公开了一种用较低等级的木浆制造纤维素酯的工艺。该工艺用新的预处理代替前所公知的散开及活化(有时也称预处理)步骤,其中,较低等级的木浆用碱溶液处理,然后在酯化之前进行水洗和酸洗。该新工艺使得由较低等级的木浆生产纤维素酯成为可能,且避免了以前使用较低等级的浆料所遇到的生产和质量方面的问题。这一步骤中所用的碱和酸可能是大量的;因此,不能将它们废弃,而必须予以回收,从而提高该工艺的经济性。

[0006] 因此,需要一种从制造纤维素酯所用的木浆的预处理当中回收碱和 / 或酸的工艺。

[0007] 发明概述

[0008] 本文描述了制造纤维素酯的工艺。该工艺包括以下的步骤:用碱或酸或这两者对浆料进行预处理以清除杂质,酯化经预处理的浆料,以及回收预处理步骤中的碱或酸或这两者。

附图说明

[0009] 为了例示本发明,在附图中显示了目前优选的一种形式;应该理解的是,本发明不局限于所示的确切配置及手段。

[0010] 图 1 为例示本发明实施方案的详细流程图。

[0011] 对发明的说明

[0012] 参考图 1, 所示为本发明一实施方案的流程图 10。可以将由 10 所示的工艺分解为三个组成部分: 浆料的预处理及纤维素的制造 100, 碱回收 200, 以及酸回收 300。以下将更为详细地讨论这些组成部分中的每一部分。

[0013] 本文中的纤维素酯指的是醋酸纤维素、丙酸纤维素、丁酸纤维素、戊酸纤维素、甲酸纤维素、以及它们的共聚物, 但不限于这些。共聚物包括但不限于乙酸酯-丙酸酯、或丁酸酯、或戊酸酯、或甲酸酯等。以下本发明的讨论当中参照的是醋酸纤维素, 但本发明并不因此而受到限制。

[0014] 预处理和纤维素酯的制造 100 指的是其中使木浆 110 与醋酸酐反应以形成醋酸纤维素 120 的那部分工艺。木浆 110 指任何等级的木浆。除棉绒 (cotton linters) 和“醋酸酯”等级浆料之外的较低等级的木浆在本工艺中是最有利的。这些等级包括: 如上所述的“粘胶纤维”和“纸张/绒毛”, 或一般来说 α 纤维素含量 $< 95\%$ 且杂质 $> 5\%$ 的浆料。醋酸纤维素指的是取代度范围在 2.1 至 2.7 的醋酸纤维素聚合物。

[0015] 该过程 100 可分解为两个步骤: 浆料的预处理 130 和醋酸纤维素的制造 140。浆料的预处理 130 指的是用碱处理浆料 110, 并随后水洗和酸洗, 以清除杂质。这一过程在 2005 年 6 月 16 日提交的序列号为 11/155133 的美国专利申请中有过充分的讨论, 本文中引入了上述的专利内容, 以供参考。一般而言, 预处理步骤包括: 使木浆与碱溶液 (例如, 包括但不限于 NaOH、KOH 及其混合物的碱金属氢氧化物溶液) 混合; 使浆料与该溶液分离, 以及形成料饼; 用水洗料饼; 和用酸溶液 (例如, 醋酸溶液) 洗料饼, 从而得到适于酯化的浆料。

[0016] 醋酸纤维素的制造 140 指的是, 使前述预处理步骤 130 中的浆料与例如醋酸酐发生反应 (乙酰化或更一般的酯化), 从而形成三醋酸纤维素, 及随后除去 (水解或更一般地去酯化) 一些乙酰基, 从而形成醋酸纤维素 (D. S. 2. 1-2. 7)。这一步是本领域的普通技术人员所熟知的。

[0017] 在以下要讨论的碱回收 200 和酸回收 300 当中, 半纤维素是主要要清除的杂质成分; 也可以清除掉其它的杂质。

[0018] 碱回收 200 指的是对包含溶解的化合物 (即, 半纤维素) 的碱溶液进行处理以清除杂质、从而使碱可以返回到预处理步骤 130 当中的那部分工艺, 所述溶解的化合物是在预处理步骤 130 过程中从浆料中除掉的。以下将更为详细地讨论该步骤。

[0019] 碱溶液 (caustic solution) 包括由强碱性材料形成的任何碱溶液, 可以由苛性钠 (caustic soda)、或氢氧化钠、或氢氧化钾、或其混合物形成。碱溶液可以是 1-50 重量% 的碱, 在另一实施方案中, 可以是 1-18 重量% 的碱。

[0020] 碱回收 200 可分解为两个主要的组成部分: 过滤步骤 210 和碱再生步骤 220。以下将更为详细地讨论每一个步骤。

[0021] 在一个实施方案中, 过滤步骤 210 包括预过滤步骤 212 和纳滤步骤 214。两者中每个过滤步骤都是任选的。

[0022] 设计预过滤步骤 212 是为了清除可能对后续纳滤步骤有害的不溶性纤维素细粒和纤维, 并阻止尺寸为约 5 微米或更大的颗粒的通过。预过滤步骤 212 可以使用由适应于经受碱性条件的材料制成的任何常规的过滤器。典型的预过滤单元包括但不限于袋式过滤器、带式过滤器、加压叶滤器、自清洗或逆流冲洗式过滤器、以及诸如离心机的其它液/固

分离装置。

[0023] 纳滤步骤 214 是将碱溶液中的杂质浓缩成更小的体积流,以便于以更经济的方式进行后续的清除。纳滤指的是对介于超滤范围和反渗透范围之间的材料的分离技术。纳滤对分子量在 150-500 克 / 摩尔以上的有机化合物具有良好的排斥率。这使得纳滤成为清除来自预处理步骤 130 的碱溶液当中的大部分杂质的好方法。从纳滤步骤 214 出来(或透过)的碱溶液中约 80-90%可经碱供应 132 直接返回至预处理步骤 130。

[0024] 在一个实施方案中,纳滤步骤 214 可进一步表征如下。可以使用本领域中已知的纳滤膜,条件是它们能够承受碱溶液的提高了的温度。典型的膜例如由聚砜、聚醚砜、聚偏二氟乙烯、聚四氟乙烯、聚丙烯、及其混合物制成。在一个实施方案中,操作温度为约 70℃ 及 70℃ 以上。操作压力应充分地高,足以提供通过膜的适当流动,在一个实施方案中,流体静操作压力为约 100psig 至约 500psig,在另一实施方案中为约 300psig 至 450psig。纳滤单元的构形可以为螺旋卷绕的膜、中空纤维的管状排列等。

[0025] 碱再生步骤 220 用于清除浓缩物中的杂质,所述浓缩物是由过滤步骤 210 所产生的,从而使碱可以返回至预处理步骤 130。含进入过滤步骤的约 10-20%碱的该浓缩物包含碱溶液及杂质。在一个实施方案中,杂质从碱溶液 216 中沉淀出来。

[0026] 在沉淀步骤 216 中,使包含来自过滤步骤 210 的杂质的碱溶液与来自供给源 226 的沉淀剂相接触。沉淀剂可以为任何醇、酮或其混合物。最合适的醇来自含有 1-4 个碳的醇一族。在一个实施方案中,可以使用甲醇和 / 或乙醇。在使用甲醇的实施方案中,沉淀可以在大气压力下高达 64℃ 的温度下进行。甲醇 / 碱溶液的重量比可以为 0.8-20 : 1,或者在另一实施方案中为 3 : 1,或在另一实施方案中为 1 : 1。酮包括但不限于丙酮、甲乙酮、二异丁酮、甲基戊酮等。沉淀可以在搅拌或不搅拌的条件下进行。由沉淀获得的悬浮液可保持长达 24 小时,但在一个实施方案中,其保持长达 4 小时。在一个实施方案中,通过利用絮凝剂(例如, $\text{Ca}(\text{OH})_2$) 或淤渣回流使沉淀得以改善(由成核的加快而加速)。

[0027] 在分离步骤 218 中,将沉淀步骤 216 的悬浮液分离成固体流 222 和液体(碱 / 醇)流。固体流 222 可被回收,以用于商业用途,或按任何常规的方式进行处置。液体流则送去进行如下所述的进一步“处理”。在一个实施方案中,通过使用任何常规的固 / 液装置完成分离步骤 218,例如使用离心机、真空过滤、和压滤。

[0028] 在分离步骤 224 中,步骤 218 中的碱 / 醇流被分离成碱流和醇流。在一个实施方案中,通过真空或非真空条件下的蒸馏来完成分离步骤 224。这种蒸馏是常规性的,在本领域中是充分了解的。所得到的醇流可经醇供给源 226 直接返回至沉淀步骤 216。可以对得到的碱流进行如下所述的进一步处理。

[0029] 在最后的杂质清除步骤 228 中,清除来自分离步骤 224 的碱流中的杂质。在该最后的清除步骤中,可以通过图中所示的萃取技术除去杂质;也可以通过其他的抽提技术,例如,使用碳基(例如,活性炭)或聚合物基(例如,低交联的聚苯乙烯和聚丙烯酸大分子)的吸附剂来吸附杂质,这些方法并未在图中显示。

[0030] 在萃取技术中,使来自供给源 230 的萃取剂与碱溶液混合,从而形成试剂 / 杂质层和碱溶液层。前者可以从后者中倾析出去。典型的萃取剂包括但不限于己烷、戊烷、庚烷、及其混合物。萃取剂与碱的典型混合比例在一个实施方案中为 0.2 : 1 至 10 : 1,在另一实施方案中为 0.5 至 5 : 1。典型的混合条件包括但不限于在高达 69℃ 的温度下充分混合

并搅拌约 10 分钟。碱溶液可经碱供给源 132 直接返回至预处理步骤 130。如果必要的话,可以通过例如已知方式的蒸发和冷凝对试剂 / 杂质层进行净化 232(即,当杂质达到 0.2% 或更高的 DME(二氯甲烷)提取物时清除之)。

[0031] 酸回收 300 提供酸的回收,其部分是任选的,如果在浆料预处理步骤 130 的碱洗步骤中清除了足够的杂质,则任选的部分可以是不必要的。在一个实施方案中,酸溶液包含醋酸和水。在一个实施方案中,酸再生步骤 300 可以为对来自预处理步骤 130 的酸流(例如,包含 10-40 重量%的酸、60-90 重量%的水、和少量的杂质)中的酸进行直接蒸馏。在另一实施方案中,酸再生步骤 300 可以为固体的清除,接着是用溶剂萃取酸和酸 / 溶剂混合物的分离。下面会更为详细地讨论这后一种实施方案。

[0032] 酸回收 300 可以分解为三个主要的组成部分:过滤步骤 310(任选的)、酸滤液再生步骤 320、和酸浓缩物再生步骤 330(任选的)。下面会更为详细地讨论每个步骤。

[0033] 在一个实施方案中,过滤步骤 310 包括预过滤步骤 312 和纳滤步骤 314。两者中的每一过滤步骤都是任选的。

[0034] 设计预过滤步骤 312 是为了清除可能对后续纳滤步骤有害的不溶性纤维素细粒和纤维,并阻止尺寸为约 5 微米或更大的颗粒的通过。预过滤步骤 312 可以使用由适应于经受酸性条件的材料制成的任何常规的过滤器。典型的预过滤单元包括但不限于袋式过滤器、带式过滤器、加压叶滤器、自清洗或逆流冲洗式过滤器、以及诸如离心机的其它液 / 固分离装置。

[0035] 纳滤步骤 314 是将酸溶液中的杂质浓缩成更小的体积流,以便于以更经济的方式进行后续的清除。纳滤指的是对介于超滤范围和反渗透范围之间的材料的分离技术。纳滤对分子量在 150-500 克 / 摩尔以上的有机化合物具有良好的排斥率。这使得纳滤成为清除来自预处理步骤 130 的酸溶液当中的大部分杂质的好方法。

[0036] 在一个实施方案中,纳滤步骤 314 可进一步表征如下。可以使用本领域中已知的纳滤膜,条件是它们能够承受酸溶液的提高了的温度。典型的膜例如由聚砜、聚醚砜、聚偏二氟乙烯、聚四氟乙烯、聚丙烯、及其混合物制成。在一个实施方案中,操作温度为约 70℃ 及 70℃ 以上。操作压力充分地高,足以提供通过膜的适当流动,在一个实施方案中,流体静操作压力为约 100psig 至约 500psig,在另一实施方案中为约 300psig 至 450psig。纳滤单元的构形可以为螺旋卷绕的膜、中空纤维的管状排列等。

[0037] 酸滤液再生 320 用于使酸与水分离,从而使酸得以被回收。在一个实施方案中,通过溶剂萃取 316,接着是水 / 溶剂流的蒸馏 318 和酸 / 溶剂流的蒸馏 322,由此使酸与水分离。使来自过滤步骤 310 的酸 / 水滤液与来自溶剂供给源 324 的溶剂相接触。溶剂为能与酸混溶但水溶性最低的任何溶剂或混合溶剂。典型的溶剂包括但不限于苯、乙醚、二异丁酮、醋酸乙酯、甲基戊酮、甲乙酮、甲基叔丁基醚 (MTBE)、C-6 烃、醋酸异丙酯、醋酸异丁酯、异丙醚。

[0038] 溶剂 / 水的蒸馏 318 使混合物转化成水 318a 和溶剂,后者可返回至溶剂供给源 324。这一蒸馏是常规性质的。

[0039] 溶剂 / 酸流的蒸馏 322 使混合物转化成酸和溶剂,前者可返回至酸供给源 134。这一蒸馏是常规性质的。溶剂还可以包含残余的水,且可返回至供给源 324。

[0040] 如果必要的话,酸浓缩物再生 330 用来使杂质与来自过滤步骤 310 的酸溶液分离。

在一个实施方案中,酸浓缩物再生 330 可分解为两个组成部分:首次清除浓缩物中的杂质 326 和二次清除浓缩物中的杂质 328。

[0041] 首次清除杂质 326 可以利用杂质的溶剂萃取 326a。如在上述的碱再生流中的那样,按常规的方式使用萃取剂 326b 清除杂质。典型的萃取剂包括但不限于己烷、戊烷、庚烷、及其混合物。萃取剂与碱的典型混合比例在一个实施方案中为 0.2 : 1 至 10 : 1,在另一实施方案中为 0.5 至 5 : 1。典型的混合条件包括但不限于,在高达 69℃ 的温度下充分混合并搅拌约 10 分钟。可以按常规的方式完成后续的萃取剂再生 326c。

[0042] 二次清除杂质 328 可以利用蒸发或蒸馏技术 328a。清除步骤 328 旨在清除前述步骤中可能漏掉的任何半纤维素或其它杂质。相对而言不含杂质的物质流可返回至萃取步骤 316。其它物质流可蒸发至干态或进行化学中和 328b;这两者均按常规的方式实施。可以通过使用来自 328c 的中和剂来完成化学中和,例如氢氧化钠、氧化钙、氢氧化钙、氧化镁、氢氧化镁、及其混合物。中和所产生的醋酸盐中的醋酸的释放可以通过利用强酸及过滤 328d 来完成。这种强酸包括但不限于硫酸、硝酸、盐酸、及其组合。

[0043] 本发明在不偏离其实质和根本属性的情况下可以按其它的形式实施,因此,应该参照所附的权利要求书而不是前述的说明书来确定本发明的范围。

