

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 98812044.5

[43] 公开日 2001 年 1 月 24 日

[11] 公开号 CN 1281494A

[22] 申请日 1998.12.10 [21] 申请号 98812044.5

[30] 优先权

[32] 1997.12.11 [33] FI [31] 974489

[86] 国际申请 PCT/FI98/00958 1998.12.10

[87] 国际公布 WO99/29813 英 1999.6.17

[85] 进入国家阶段日期 2000.6.9

[71] 申请人 液体空气乔治洛德方法利用和研究有限公司

地址 法国巴黎

[72] 发明人 S·萨拉斯托

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所

代理人 孙 爱

权利要求书 2 页 说明书 7 页 附图页数 2 页

[54] 发明名称 制备妥尔油的方法

[57] 摘要

本发明涉及一种在包括中和步骤和蒸煮步骤的妥尔油制备法中增强蒸煮步骤的方法,在中和步骤中皂被中和生成皂油,而在蒸煮步骤中皂油与硫酸一起蒸煮生成妥尔油。在中和步骤中制得的皂油在蒸煮步骤以前先进行中间处理,中间处理包括加热皂油,使溶于和结合到皂油中的气体释放。本发明还涉及一种包括上述步骤的制备妥尔油的方法。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

权 利 要 求 书

1. 一种在包括中和步骤和蒸煮步骤的妥尔油制备法中增强蒸煮步骤的方法，在中和步骤中皂被中和生成皂油，而在蒸煮步骤中皂油与硫酸一起蒸煮生成妥尔油，该方法的特征在于，在中和步骤中制得的皂油在蒸煮步骤以前先进行中间处理，中间处理包括加热皂油，释放出溶于和结合到妥尔油中的气体。

2. 根据权利要求 1 的方法，其特征不在于中间处理包括在 60—100℃ 下加热皂油 5 分钟或更长。

3. 根据权利要求 1 或 2 的方法，其特征不在于中间处理包括在 90—98℃ 下加热皂油 5—30 分钟。

4. 根据上述权利要求中任一项的方法，其特征不在于中和步骤包括用选自二氧化碳、亚硫酸氢盐、二氧化硫和羧酸的酸性反应物质中和皂。

5. 根据上述权利要求中任一项的方法，其特征不在于中和步骤包括首先用二氧化碳，随后用选自亚硫酸氢盐、二氧化硫、硫酸、盐酸、硝酸和羧酸的第二种酸性反应物质中和皂。

6. 一种制备妥尔油的方法，该法包括中和步骤和蒸煮步骤，在中和步骤中皂被中和生成皂油和在蒸煮步骤中皂油与硫酸一起蒸煮生成妥尔油，该方法的特征在于，它还包括一中间处理，在中间处理中，在中和步骤中制得的皂油在蒸煮步骤以前先经加热，释放出溶于和结合到皂油中的气体，从而使蒸煮容易进行，并增强了蒸煮后的相分离。

7. 根据权利要求 6 的方法，其特征不在于中间处理包括在 60—100℃ 下加热皂油 5 分钟或更长。

8. 根据权利要求 6 或 7 的方法，其特征不在于中间处理包括在 90—98℃ 下加热皂油 5—30 分钟。

9. 根据权利要求 6—8 中任一项的方法，其特征不在于中和步骤包括用选自二氧化碳、亚硫酸氢盐、二氧化硫和羧酸的酸性反应物质中和皂。

10. 根据权利要求 6—9 中任一项的方法，其特征在于中和步骤包括先用二氧化碳，然后用选自亚硫酸氢盐、二氧化硫、硫酸、盐酸、硝酸和羧酸的酸性反应物质中和皂。

制备妥尔油的方法

本发明涉及一种在包括中和步骤和蒸煮步骤的妥尔油制备法中增强蒸煮步骤的方法。在中和步骤中，皂被中和生成皂油，而在蒸煮步骤中皂油与硫酸一起蒸煮生成妥尔油。本发明还涉及一种包括上述步骤的制备妥尔油的方法。

在软木或硬木的碱煮解中，特别是在硫酸盐法中，生成含有下文称为粗皂的粗妥尔油皂的“黑液”。这种粗皂可用硫酸分解，生成粗妥尔油。

美国专利说明书 3901869 公开了一种以二氧化碳中和为基础的制备妥尔油的方法。在这一已知方法的第一步中，粗皂用二氧化碳中和，并在这一步骤以后分出水，最后用硫酸进行妥尔油的蒸煮。当粗妥尔油用二氧化碳处理时，二氧化碳溶于皂/水乳化液中，生成的碳氧化物使皂和伴随它的碱液中和。通过中和，皂/水混合物的 pH 值可下降到 7.5—8.2。这一已知的方法有水分分离差的缺点。水分分离差使得在随后的蒸煮中硫酸的消耗量过大，以及水过多使工艺循环不必要地扩大。含 CO_2 的水过多还在硫酸蒸煮中产生泡沫，因为当蒸煮时碳酸氢盐分解。

WO 专利申请 94/11571 公开了一种用以下步骤制备妥尔油的方法：首先用硫酸氢钠进行预氧化，随后妥尔油与硫酸一起蒸煮。

芬兰专利申请 940969 公开了这样一种方法，在该法中二氧化碳中和后接着加入 H_2SO_4 进行第二次中和。就这一方法而言，与不用硫酸进行中间中和的方法相比，在水分离步骤中皂的分离得到改善。在这一中间中和以后，再用硫酸进行妥尔油的蒸煮。

芬兰专利申请 952176 公开了一种类似的方法，在这一方法中用含有亚硫酸氢盐的酸性反应物质代替用于中间中和的硫酸。

本发明的目的是进一步改进妥尔油的制备方法，特别是这一方法

的蒸煮步骤。

本发明的主要特征在附后的权利要求书中定义。

因此，本发明提供一种在包括中和步骤和蒸煮步骤的妥尔油制备法中增强蒸煮步骤的方法，在所述的中和步骤中皂被中和生成皂油，而在所述的蒸煮步骤中皂油与硫酸一起蒸煮生成妥尔油，该法的特征是，在中和步骤中得到的皂油在蒸煮步骤以前进行中间处理，这一中间处理包括为了释放出溶于和结合到皂油中的气体将皂油加热。

此外，本发明还提供这样一种包括中和步骤和蒸煮步骤的制备妥尔油的方法，在所述的中和步骤中皂被中和生成皂油，而在所述的蒸煮步骤中皂油与硫酸一起蒸煮生成妥尔油，该法的特征是，它还包括这样一中间处理，在这一中间处理中，为了释放出溶于和结合到皂油中的气体，在蒸煮步骤以前将中和步骤中得到的皂油加热，从而使蒸煮易于进行，还改善了蒸煮以后的相分离。

由于本发明的中间处理，皂油更易于蒸煮，也就是说最后的蒸煮需要较少的硫酸和/或较短的蒸煮时间，以及蒸煮以后的相分离更迅速。

上述的中间处理是在中和步骤和蒸煮步骤之间的一个单独的步骤，在这一步骤中不加入化学品。中间处理可在单独的反应器中进行，但也可在相同的反应器中依次进行中间处理和蒸煮步骤。

中间处理优选在 60 至 100℃、最优选在约 90 至 98℃ 下进行。中间处理的时间优选为 5 分钟或更长、最优选约 5 至 30 分钟。

本发明的中和步骤可包括皂用酸性反应物质的中和，酸性反应物质优选为二氧化碳、亚硫酸氢盐、二氧化硫或羧酸及其混合物。

本发明的中和步骤还可包括首先用二氧化碳、然后用第二种酸性反应物质的皂中和，第二种酸性反应物质优选为亚硫酸氢盐、二氧化硫、硫酸、盐酸、硝酸或羧酸或其组合物。

上述的羧酸例如可为甲酸。

用于中和的亚硫酸氢盐可由纸浆磨机的亚硫废气的附加洗涤中产生的残留溶液组成，该溶液除亚硫酸氢钠 (NaHSO_3) 外还含有亚硫酸钠



(NaSO_3).

中和步骤优选包括用二氧化碳的中和。 CO_2 中和可在常压或加压下进行，通常在约 8 巴压力下进行。所用的二氧化碳优选为二氧化碳气体。

中间处理优选在常压下进行，但也可采用较高或较低的压力。

在本发明中，术语“皂油”指用二氧化碳或一些其他酸性化学品预中和过的粗皂。

下面参考附图更详细地描述本发明，其中图 1 为本发明的皂油制备方法的方块图，以及图 2 为对比试验结果图。

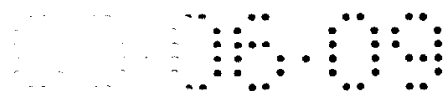
在图 1 中，将二氧化碳或一些其他酸性化学品预中和过的粗皂——皂油送入皂油中间处理步骤。在一优选的实施方案中，这一中间步骤可按如下进行：

将皂油送入热交换器或直接蒸汽加热器，在那里将皂油的温度升至 $60-100^\circ\text{C}$ 。温度甚至还可高于这一温度范围，特别是如果采用高于常压的压力。例如温度可等于混合物的沸点。皂油含有有机物质的物理和化学 CO_2 气体键，在加热过程中这些键断裂，以致释放出气体。除二氧化碳外，在加热过程中还释放出其他气体。

将加热的皂油和气体流送入气体分离容器，在那里从皂油中分离出气体，并结束反应。在 5 分钟内释放出主要部分的气体，混合物是高度起泡的。将气体分离容器的温度保持在 $60-100^\circ\text{C}$ 。容器的温度可等于混合物的沸点，它与压力有关。通常，容器中常为常压。该压力也可高于或低于常压。皂油在气体分离容器中的停留时间通常为 10 分钟，但也可更短或更长，这与所用的温度有关。该容器装有加热盘管，但也可直接用蒸汽加热。气体分离容器有一混合器，它使气体的分离增强并使泡沫床破沫。

在皂油中间处理以后，将皂油送入传统的皂油蒸煮器，在那里用硫酸进行皂油传统的最后蒸煮。由这一传统的最后蒸煮得到的产物进行皂油分离，在那里从木素和纸浆压出水中分离出皂油。

根据本发明，已进行过中间处理的皂油在最后的蒸煮中更容易进



行煮解，蒸煮所需的温度更容易达到，因为气体的生成使冷却的混合物减少。木素/纸浆压出相也与没有中间处理的煮解相不同。在妥尔油分离步骤中，这种油比在没有中间步骤的方法中更迅速地分离。

借助以下实施例进一步描述本发明。

实施例

在以下实施例中，按如下用二氧化碳预中和粗皂的方法来制备皂油：

将粗皂(pH 大约 13)泵入中和反应器，将水加到皂流中。将二氧化碳送入反应器，用混合器将二氧化碳分散在皂/水乳化液中，因此与水反应生成碳酸盐，然后在大约 8 巴的压力下二氧化碳与粗皂混合。

将反应产物(pH 值大约 8)送入气体分离反应器，从反应器中除去惰性气体。

混合物从气体分离反应器流入静态混合器，加入硫酸以提高纸浆压出水与皂油的分离(最后的 pH 值大约为 7)(中间中和)。

皂油和纸浆压出水的混合物通过混合器后送入一分离容器，在那里形成两相，皂油在上部，而纸浆压出水在底部。

从分离容器的上部取出皂油，并泵送到下一工艺过程。

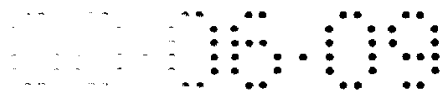
经上述处理的粗皂称为皂油。

下一对比例 1 表示传统的技术，而实施例 1—5 表示本发明的方法。在这些实施例中，通过测量妥尔油的数量(毫升)随时间(分)的变化来确定妥尔油的分离。结果示于附图 2。

在所有实施例中，蒸煮反应器为装有混合器的 1000 毫升倾析器容器。该容器在电热板上加热，并用接触温度计来调节皂油的温度。用 1 升量液玻璃管来确定妥尔油分离量。在所有试验中分离出的妥尔油量都是良好的。

对比例 1

称重 500 克皂油，然后将 50 克水加到其中。将皂油和水的混合物加热到 80℃，然后将 30 克(95—97%)硫酸加入。在约 100 转/分的恒定搅拌速率下，将酸化的混合物在 100℃下蒸煮 30 分钟。蒸煮后，将



混合物倒入量液玻璃管。确定的妥尔油分离量示于图 2。

实施例 1

称重 500 克皂油，然后将 50 克水加入其中。将皂油和水的混合物在 90—95℃ 下进行中间处理 10 分钟，同时搅拌混合物。此后，加入 30 克 (95—97%) 硫酸。5 秒内加入硫酸。最后的蒸煮都需 10 分钟，然后将混合物倒入量液玻璃管。

实施例 2

在这一实施例中，水不加入到皂油中 (在实施例 3—5 中也不加水)。在实际蒸煮生成油以前，在搅拌下将皂油在 80℃ 下进行 20 分钟中间处理。在中间处理步骤中，在低至大约 60℃ 的温度下开始生成大量气体/皂油泡沫。在中间处理步骤以后，将 30 克硫酸加到混合物中，并在搅拌下将混合物在 100℃ 下蒸煮 30 分钟。然后将混合物倒入量液玻璃管。分离出的妥尔油的分析表明：0.9% H_2O 、酸值 155、皂值 0.0 和 pH 值 3.6。

实施例 3

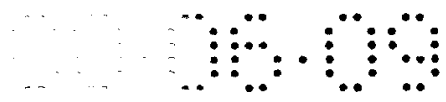
在这一实施例中，中间处理步骤的温度为 90℃，它持续 20 分钟。此后，将 30 克硫酸加到混合物中，首先将混合物迅速搅拌 (大约 100 转/分)，然后缓慢搅拌 (30 转/分)。在蒸煮步骤中，混合物的温度为 101—97℃。此后，将混合物转移到量液玻璃管中。油被很快地分出。分离出的妥尔油的分析表明：1.1% H_2O ，酸值 150，皂值 0.0 和 pH 值 3.4。

实施例 4

本实施例的目的是优化蒸煮中硫酸的消耗。将混合物在 90℃ 下进行 30 分钟中间处理。此后，加入硫酸来调节混合物的 pH 值。硫酸加入的总量为 25.3 克，最后的 pH 值为 3.03。开始时油的分离很快，但结束时稍弱慢下来。但在这一试验中总的分离过程是迅速的。分离出的妥尔油的分析表明：2.1% H_2O ，酸值 150，皂值 0.01 和 pH 值 4.1。

实施例 5

在这一实施例中，中间处理步骤类似实施例 4 (30 分钟、90℃)。



在不监测 pH 值的情况下将 25 克硫酸加到已进行过中间处理的混合物中，酸的加入比实施例 4 更快。分离出的皂油的分析表明：2.1% H_2O 、酸值 150、皂值 0.03 和 pH 值 4.1。

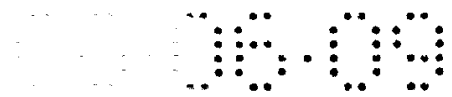
有关例证性试验的数据列入表 1。图 2 中所示的分离曲线得到这一结论：本发明的实施例 1、4 和 5 得到最好的结果。这些试验表明以下的分离优化条件：温度 $\geq 90^\circ C$ 、优选 90—98 $^\circ C$ ，预蒸煮时间 \geq 约 5 分钟、优选约 5 至 30 分钟。加入硫酸的速率也以这样的方式影响分离性，以致迅速的加入促进油的分离。

表 1 试验综述

实施例	皂油, 克	水, 克	中间处理 温度, $^\circ C$	中间处理 时间, 分	硫酸用量, 克 (95-97%)	N. B.
对比例 1	500	50	-	-	30	对比试验
1	500	50	90-95	10	30	迅速加入 H_2SO_4
2	500	-	80	20	30	
3	500	-	90	20	30	
4	500	-	90	30	25.3	
5	500	-	90	30	25	迅速加入 H_2SO_4

分离试验旨在调整从皂油释放的气体的数量和组成。为此，将皂油 (638.2 克) 在密闭的玻璃反应器中在 $90^\circ C$ 下加热。将释放在反应器气体空间中的气体收集在样品袋中，时间 1 小时。收集的干气的体积为 540 毫升。它有以下分析结果：

H_2	< 0.1	% (体积)
O_2 +空气	4.6	"
CH_4	< 0.05	"
CO	< 0.05	"
CO_2	73.2	"
H_2S	约 1400	ppm
SO_2	约 2	ppm
N_2	剩余部分	



在中间处理以前和以后还测定了皂油的 CO_2 浓度。在中间处理以前， CO_2 的浓度为 0.42%，而在中间处理以后， CO_2 的浓度为 0.16%。

这些试验还证明，使用本发明方法使最后的蒸煮中所需的酸用量减少。

说明书附图

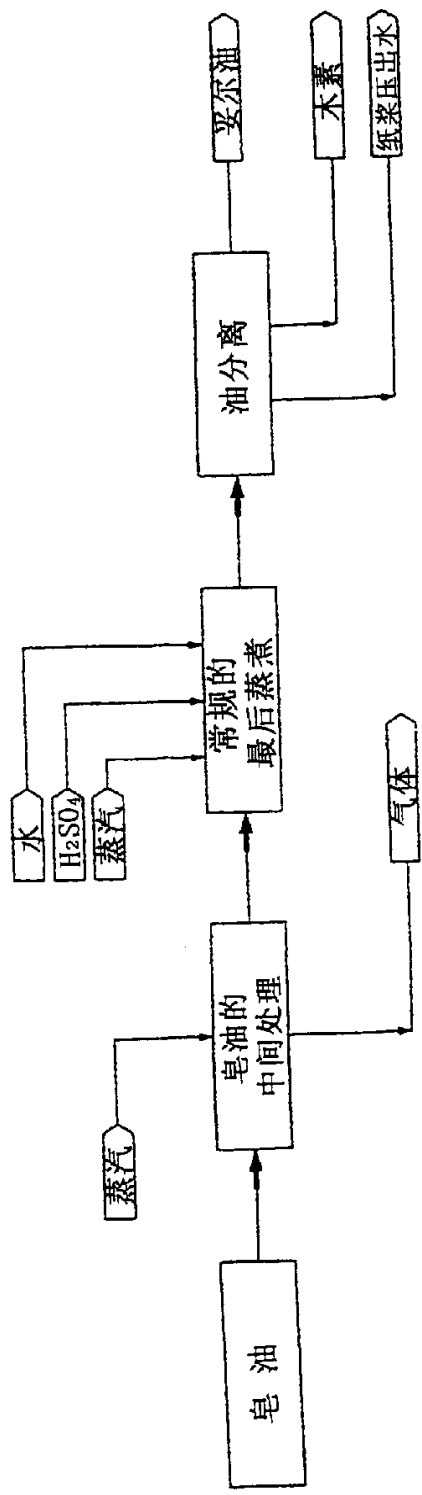


图 1

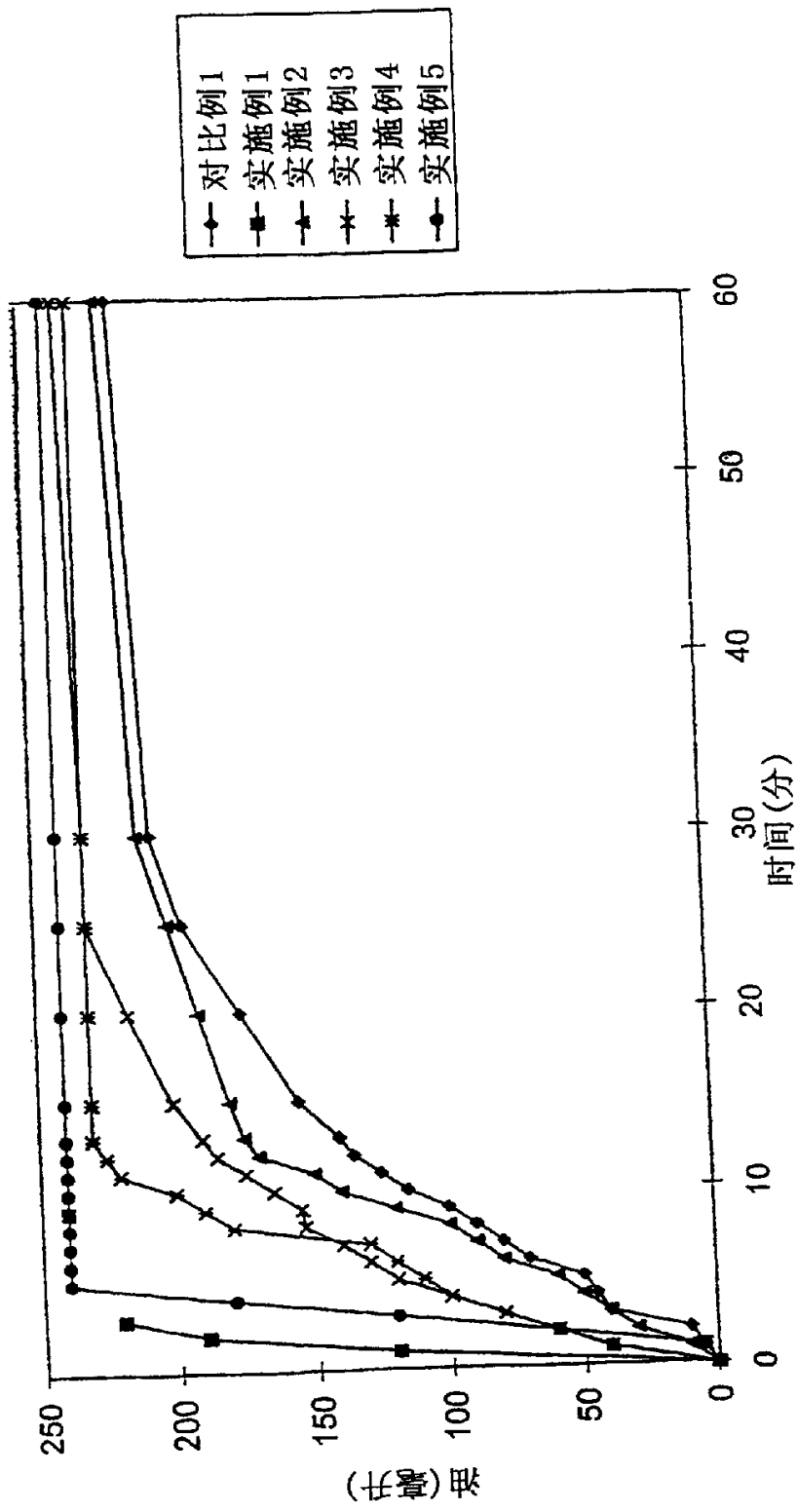


图 2