

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS

PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) FI 782840 A7

**(12) JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE
PUBLIC**

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application **782840**

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification (IPC¹)
D21C 0/

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **15.09.1978**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **15.09.1978**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **06.01.1980**

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date **12.06.2019**

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet - Priority

05.07.1978 US 92202078

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • PULP AND PAPER RESEARCH INSTITUTE OF CAN, TOWN UNKNOWN, KANADA, (CA)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • KUBES GEORGE JIRI, TOWN UNKNOWN, KANADA, (CA)

2 • MACLEOD JAMES MARTIN, TOWN UNKNOWN, KANADA, (CA)

3 • FLEMING BRUCE INGRAM, TOWN UNKNOWN, KANADA, (CA)

4 • BOLKER HENRY IRVING, TOWN UNKNOWN, KANADA, (CA)

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

Förfarande för delignifiering av ett lignocellulosahaltigt material med alkalikok av sodatyp

PULP AND PAPER RESEARCH INSTITUTE OF CANADA, 570 St. John's Blvd.,
Pointe Claire, Que., Canada H9R 3J9

Menetelmä lignoselluloosapitoisen aineen delignifioimiseksi sooda-
tyyppisellä alkalikeitolla - Förfarande för delignifiering av ett
lignocellulosahaltigt material med alkalikok av sodatyp

Tämä keksintö kohdistuu parannettuun soodakeittoprosessiin lignosel-
luloosapitoisten aineiden, kuten puun, puuhakkeen, bagassin, olkien,
juutin, korsien ja muiden kasvien sekä viljan delignifioimiseksi.

Kaikkein tavallisimmin käytetty kemiallinen keittoprosessi, sulfaatti-
keitto, on hyvin monipuolisesti käyttökelpoinen mitä tulee mahdolli-
siin raaka-aineisiin ja keitto-olosuhteisiin. Sen epäkohtia ovat korkeat
sijoituskustannukset, pahanhajuiset kaasut ja selektiivisyyden puute
delignifioitaessa alhaisilla saannoilla, jolloin osa raaka-aineen sel-
luloosapitoisesta aineesta hajoaa, mikä alentaa massan saantoa.

Vaikka soodakeittoprosessiin ei liitykään sulfaattikeiton ilman
saastumisongelmia, vaatii se paljon pidempiä keittoaikoja ja antaa
alempia massasaantoja, jonka massan lujuusominaisuudet ovat huonompia
kuin sulfaattimassalla.

Holton esittää julkaisussa Pulp and Paper Canada 78 (10):T218 (1977),
ja US-patenttijulkaisussa 4 012 280, että soodakeittoa voidaan

nopeuttaa sulfaattikeiton tapaisiin nopeuksiin ja saantoihin lisäämällä pieni määrä syklistä ketoyhdistettä, kuten antrakinonia (AQ). Sooda-AQ-keitto ei kuitenkaan anna yhtä lujia massoja, kuin sulfaattimassat samoilla saannoilla ja kappa-luvuilla (katso taulukkoa I).

Esimerkiksi yllä mainittu Holton'in julkaisu kuusen, balsamin ja männyn seoksen kehittämiseksi osoittaa, että sulfaattikeitto säätyy epätavallisen alhaiseen kokonaissaantoon ja kappa-lukuihin tällaiselle valkaisuomattomalle havupuumassalle, mikä tekee sooda-AQ-massasta epärealistisen edullisen. Verrattuna tavalliseen sulfaattimassaan on valkaisuomattomalla sooda-AQ-massalla tavanomaisilla saannoilla ja kappa-luvuilla paljon alhaisempi viskositeetti, 6 % alhaisempi vetolujuus, 22 % alhaisempi taittoluku, kuten taulukosta I ilmenee. US-patenttijulkaisusta 4 012 280 ilmenee, että tavanomaisen CEDED-valkaisun jälkeen on täysin valkaistulla sooda-AQ-massalla 37 % alhaisempi viskositeetti, 4 % alhaisempi repäisylujuus ja 5 % alhaisempi puhkaisulujuus kuin vertailuna käytetyllä valkaistulla sulfaattimassalla. Valkaisuomattomalla massalla on myös epätavallisen alhainen kokonaissaanto ja kappa-luku tällaiselle sulfaattimassalle.

Kubes ja Bolker ovat TAPPI'N alkalikeittokonferenssin esijulkaisussa, Washington, D.C., marraskuu, 1977, esittäneet, että lisäämällä suhteellisen suuria määriä tiettyjä aminoyhdisteitä (esimerkiksi etyleenidiamiinia (EDA)) saadaan keitto yhtä nopeaksi tai nopeammaksi kuin sulfaattikeitossa sekä massoja, joilla on erinomaiset mekaaniset lujuusominaisuudet, erityisesti repäisylujuus (katso taulukkoa II). Sooda-amiinikeiton epäkohtana oli amiinin korkea pitoisuus alussa (tavallisesti vähintään 10 paino-% kuivasta raaka-aineesta), mikä vaadittiin halutun vaikutuksen aikaansaamiseksi.

Esillä olevan keksinnön tarkoituksena on aikaansaada sooda-tyyppisen alkalikeitto, jossa yllämainitut epäkohdat on eliminoitu ja keksinnön pääasialliset tunnusmerkit ilmenevät oheisesta patenttivaatimuksesta 1.

Nyt on havaittu, että lisäämällä alkaliseen, so. sooda-tyyppiseen keittolipeään hyvin pieniä määriä sekä syklistä ketoyhdistettä että etyleenidiamiinia tai sentapaista aminoyhdistettä, saadaan odottamaton synergistinen vaikutus, eli pienillä määrillä kumpaakin on mahdollista ei ainoastaan poistaa ligniini lignoselluloosapitoisista

aineista nopeuksilla, jotka ovat verrattavissa sulfaattikeittoon, vaan myös aikaansaada hyvillä saannoilla massoja, joilla on yhtä hyvät tai paremmat fysikaaliset lujuusominaisuudet (erityisesti repäisylujuus) kuin vastaavilla sulfaattimassoilla. Jos esimerkiksi aminoyhdiste on EDA, on synergistinen vaikutus sellainen, että jo 0,1 % sitä puun painosta laskettuna yhdessä 0,1 %:n kanssa antrakinia puun painosta laskettuna, antaa massan, jolla on 15-20 % korkeampi repäisylujuus kuin sooda-AQ-massalla. Synergistinen vaikutus parantaa samoin syklisen ketoyhdisteen nopeuttavaa vaikutusta niin, että sen määrää voidaan olennaisesti vähentää, esim. 0,1 %:in puun painosta laskettuna vaikuttamatta ligniininpoistonopeuteen.

Näiden yhdistettyjen kiihdyttäjien käyttö aikaansaa massaa suuremmalla saannolla ja paljon suuremmalla ligniininpoistonopeudella kuin samanlainen prosessi ilman tätä lisääineyhdistelmää. Lisäaineiden alhaiset lisäykset ovat tavallisesti edullisia, keittokemikaalien talteenotto yksinkertaisempi ja sulfaattikeiton ympäristöä saastuttava vaikutus vähenee tai eliminoiduu.

Esillä olevan keksinnön ensisijaisena tarkoituksena on aikaansaada soodatyypinen keittoprosessi, joka antaa suuremmalla saannolla selluloosamassoja, joiden fysikaaliset lujuusominaisuudet ovat verrattavissa tai parempia kuin sulfaattimassoilla samoilla saannoilla. Toisena tarkoituksena on poistaa ligniini raaka-aineesta nopeasti, säästäten energiaa ja lisätä kapasiteettia. Lisätarkoituksena on nopeuttaa keittoa ja lisätä saantoja käyttäen pienempiä määriä keittoa kiihdyttäviä aineita. Tarkoituksena on lisäksi aikaansaada keittoprosessi, jossa kaasujen ja kaasumaisten saasteiden päästö pienenee tai eliminoiduu.

Esillä olevan keksinnön mukaisesti on nyt aikaansaatu soodakeittoprosessissa lignoselluloosapitoisen aineen delignifioimiseksi, jossa syklistä ketoyhdistettä lisätään keittoseokseen keittonopeuden ja saantojen parantamiseksi, se parannus, että keittoliipeään lisätään molekyylipainoltaan alhaista primääristä amiinia, joka liukenee keittoseokseen niin paljon, että se syklisen ketoyhdisteen läsnäollessa joko alentaa tällaisen paremman keittonopeuden ja saannon aikaansaamiseksi tarvittavan syklisen ketoyhdisteen määrää tai parantaa delignifioitun massan fysikaalisia lujuusominaisuuksia verrattuna sulfaattimassan vastaaviin arvoihin, mutta joka lisätty määrä, ilman syklis-

tä ketoyhdistettä ei merkittävästi vaikuta delignifioidun massan keitt nopeuteen ja saantoon tai fysikaalisiin lujuusominaisuuksiin.

Keksinnön mukaisessa menetelmässä lignoselluloosapitoista ainetta käsitellään soodakeittolipeällä, joka sisältää sekä syklistä ketoyhdistettä, esim. 0,001 - 10,0 paino-%, että aminoyhdistettä, esimerkiksi 0,005 - 40 paino-%. Edellä mainitut prosenttiluvut perustuvat lignoselluloosapitoisen aineen alkuperäiseen kuivapainoon.

Syklinen ketoyhdiste on edullisesti konjugoitu ketoni, jossa kaksoisidos ja ketoryhmä ovat karbosyklisen renkaan rengashiiliatomeissa, esimerkiksi US-patenteissa 4 012 280 ja 3 888 727 selostettua tyyppiä oleva kinoidi-yhdiste, mukaanluettuna antrakininonit, naftokinonit, fenantreenikinonit, bentsokinonit, vastaavat hydrokinonit, antroni ja vastaavat yhdisteet, joissa on yksi, kaksi tai useampia yksinkertaisia substituentteja, esimerkiksi alkyyli, alkoksi, hydroksi, karboksi, halogeeni ja amino. Näistä yhdisteistä antrakinoni ja sen johdannaiset ovat edullisia, johtuen niiden pysyvyydestä keitto-olosuhteissa, niiden tehokkuudesta ja niiden suhteellisesta taloudellisuudesta käytössä. Syklistä ketoyhdistettä lisätään 0,001 - 10,0 %, edullisesti 0,01 - 1,0 % ja kaikkein edullisimmin 0,02 - 0,25 % laskettuna lignoselluloosapitoisen aineen kuivapainosta.

Aminolisäaine voi olla mikä tahansa lipeään keitto-olosuhteissa liukeneva amiini. Edullisia ovat primääriset amiinit, joilla on alhainen molekyylipaino, esimerkiksi alle 150 ja kaikkein edullisimmin alle 75 ja joiden molekyylissä on korkeintaan yksi muu ei-hiilivetyryhmä, esimerkiksi hydroksi, eetteri tai amino. Sellaisia ovat esimerkiksi 1-8, edullisesti 1-4 hiiliatomia sisältävät alkyyli, esimerkiksi metyyli, etyyli, isopropyyli, esimerkiksi 7-12 hiiliatomia sisältävä alkyyli-aryyli, kuten bentsyyli, fenetyyli, ja aryyli, esimerkiksi karbosykliset mono- ja diamiinit, mukaanluettuna alkyloliamiinit, edullisesti sellaiset joissa on 1-4 hiiliatomia, esimerkiksi etanoliamiini. Näistä yhdisteistä primääriset diamiinit ovat edullisia ja vierusasema diamiinit, esimerkiksi etyleenidiamiini, 1,2-propaanidiamiini, orto-fenyleenidiamiini ovat erityisen edullisia. Aminoyhdistettä lisätään 0,01 - 40 %, edullisesti 0,05 - 2,0 % ja kaikkein edullisimmin 0,1 - 2,0 % laskettuna lignoselluloosapitoisen aineen kuivapainosta.

Keksinnön mukainen menetelmä on edullinen sen johdosta, että kumpaa-kin lisäainetta tarvitaan ainoastaan hyvin pieni määrä, esimerkiksi yhteensä vähemmän kuin 1 %, edullisesti vähemmän kuin 0,5 % ja haluttaessa jopa vähemmän kuin 0,25 % uunikuivan lignoselluloosapitoisen lähtöaineen painosta laskettuna. Näin pienet lisäainemäärät ovat taloudellisesti edullisia eikä yhdisteitä tarvitse ottaa talteen käytetystä keittolipeästä. Kun lisäaineyhdistelmää käytetään suodakeitossa eliminoituvat sulfaattikeitolle tyypilliset kaasumaiset saasteaineet ja vettä saastuttavien aineiden kokonaismäärä alenee. Ligniininpoistonopeudet ja keittosaannot ovat lisäksi paljon korkeampia kuin suodaketossa mikä alentaa energian kulutusta ja lisää kapasiteettia.

Ligniininpoistokäsittely tapahtuu tavalla, joka muissa suhteissa muistuttaa suodakeittoa, esimerkiksi suljetussa astiassa lämpötilassa, joka on korkeintaan 130 - 200°C ja 0,5 - 480 minuuttia. Optimiolosuhteet lämpötilan ja paineen sekä ajan suhteen ovat helposti määritettävissä tavanomaisilla teollisuudessa käytetyillä tavoilla. Käsittelyn jälkeen massa pestään (so. käytetty keittolipeä syrjäytetään lignoselluloosapitoisesta aineesta vedellä tai vesipitoisella nesteellä, joka on inerttinen lignoselluloosapitoisen aineen suhteen), jolloin saadaan delignifioitu selluloosatuote, jota voidaan käyttää suoraan tai saattaa alttiiksi lisävalkaisuvaiheille. Lignoselluloosapitoista ainetta voidaan raffinoida keiton ja pesun välillä tai pesun jälkeen käyttäen tavanomaisia raffinointilaitteistoja. Lignoselluloosapitoisen raaka-aine voi olla havupuuta (esimerkiksi kuusi, mänty, jalo-kuusi), lehtipuuta (esimerkiksi vaahtera, koivu, haapa), bagassia, kortta (esimerkiksi vehnäkortta, riisinkortta), ruokoa, juuttia tai samanlaista yksivuotista kasvia sekä viljaa. Puun ollessa raaka-aineenä saatetaan se ensiksi hakkeen muotoon ennen käsittelyä, kokopuuhake kuuluu tähän raaka-aineluokkaan. Hakkeen muodostaminen ei ole tarpeen käsiteltäessä kuitumaista lignoselluloosapitoista ainetta.

Alkalinen keittolipeä on soodatyyppinen lipeä, so. se sisältää alkali-metallihydroksidia (esimerkiksi natriumhydroksidia, kaliumhydroksidia), ja siinä on mahdollisesti myös alkalimetallikarbonaattia (esimerkiksi natriumkarbonaattia, kaliumkarbonaattia). Keittolipeä on edullisesti soodalipeä (so. natriumhydroksidin vesiliuos), jossa alkalimetalliemästä on 8-25 paino-%, ilmaistuna prosenteissa efektiivistä alkalia (Na_2O , TAPPI T-1203 os-61), laskettuna lignoselluloosapitoisen aineen kuivapainosta. Sulfaattilipeä sisältää 8-20 paino-%

alkalimetalliemästä, ilmaistuna prosenteissa efektiivistä alkalia, ja 5-40 paino-% alkalimetallisulfidia, (esimerkiksi natriumsulfidia, kaliumsulfidia), ilmaistuna prosentuaalisena sulfiditeettina (TAPPI T-1203 os-61). Nämä lipeät voivat myös sisältää alkalimetallikarbonaatteja ja/tai alkalimetallisulfaatteja.

Ligniininpoistokäsittely suoritetaan soodakeitolle tavanomaiseen tapaan, esimerkiksi suljetussa reaktioastiassa korkeimmassa keittolämpötilassa 130-200°C. Koska vettä on läsnä tapahtuu reaktio yli-paineessa. Ligniininpoisto kestää 0,5-480 min korkeimmassa keittolämpötilassa, minkä jälkeen lignoselluloosapitoinen aine poistetaan reaktioastiasta ja pestään käytetyn keittolipeän poistamiseksi. Tässä ligniininpoistokäsittelyssä voi keittolipeä myös sisältää hieman jätelipeää, jota on kierrätetty edellisestä keitosta tai keitoista. Alan ammattimiehelle on selvää, että keksinnön mukainen prosessi voidaan suorittaa kahdessa vaiheessa, nimittäin impregnointivaiheella jota seuraa ligniininpoistokäsittely, so. keittovaihe.

Delignifioitu pesty aine (so. massa) voidaan vielä delignifioida valkaisuprosesseilla, jotka prosessit käsittävät CEDED-käsittelyn (so. klooraus, emäsuutto, klooridioksidikäsittely, emäsuutto, klooridioksidikäsittely) tai muita vaiheita valkaisuvaiheet mukaanluettuna, kuten happi-alkalikäsittelyn, peroksidikäsittelyn, hypokloriittikäsittelyn tai otsonikäsittelyn.

Keksintöä selostetaan alla lähemmin esimerkkien avulla.

Näissä kokeissa suoritettiin keitto 2 litran vetoisissa ruostumattomasta teräksestä valmistetuissa painepulloissa, jotka pyörivät kuumassa öljyhauteessa (250 g hakkeita uunikuiviksi laskettuna pulloa kohti) tai epäsuorasti kuumentetussa 20 litran vetoisessa kiinteässä keittimessä (2,0 kg hakkeita uunikuiviksi laskettuna keittoa kohti) varustettuna lipeän kiertojärjestelmällä. Hakkeita esipasutettiin koreissa (kolme kolmen minuutin pituista kierrosta 1,4 ilmakehän paineessa), keittolipeää ja laimennusvettä lisättiin, niin että saatiin haluttu lipeä:puu-suhde (4:1) ja alkalipitoisuus. Kuumennus korkeintaan keittolämpötilaan oli lineaarinen: 1,6°C minuutissa pullokeitoille (25°C → 170°C), ja 1,0°C minuutissa (80°C → 170°C) 20 litran keittimellä suoritetuissa keitoissa.

Keitto lopetettiin upottamalla pullot kylmään veteen tai 20 litran vetoisen keittimen ollessa kysymyksessä päästämällä paine, jäähdyttämällä ja poistamalla lipeä. Massa siirrettiin Cowles-sekoittimeen, laimennettiin vedellä alhaiseen sakeuteen ja sekoitettiin 2 min. Massa pestiin perusteellisesti vedellä, sihdattiin sen jälkeen 10-kerroksisella tasosihdillä. Sihdatusta massasta poistettiin vettä noin 30 %:n sakeuteen sentrifugilla, höytälöitiin ja punnitusta massasta otettiin näytteitä kosteuden, saannon, kappa-luvun ja viskositeetin mittaamiseksi.

Alla olevissa esimerkeissä käytettiin seuraavia standardimenetelmiä:

Kappa-luku	TAPPI	T 236 os-76
0,5 % CED-viskositeetti	TAPPI	T 230 os-76
Arkinmuodostus käsin	CPPA	C.4
Valkoisuus	CPPA	E.1
Murtumispituus	CPPA	D.34
Repäisyindeksi	CPPA	D.9
Puhkaisuindeksi	CPPA	D.8
Pulkki	CPPA	D.5
Taittoja	CPPA	D.17p

Massoja käsiteltiin PFI-myllyssä ennen mekaanisen lujuuden testamista.

Esimerkki 1

Kymmenen erää mustakuusihaketta keitettiin keksinnön mukaisella prosessilla käyttäen antrakinia syklisenä ketoyhdisteenä ja etyleenidiamiinia aminoyhdisteenä. Keitettiin myös kuusi vertailunäytettä: kaksi soodalipeässä ilman lisäaineita, kaksi soodalipeässä, jossa oli ainoastaan antrakinia ja kaksi tavanomaisessa sulfaattilipeässä. Keitto suoritettiin yllä selostetulla tavalla. Keitto-olosuhteet ja tulokset on esitetty taulukossa III ja massojen fysikaaliset ominaisuudet on annettu taulukossa IV.

Tulokset osoittavat, että EDA:n ja AQ:n yhdistelmä antaa massoja, joilla on paremmat saannot ja alhaisemmat kappa-luvut kuin mitä saadaan soodakeitosta ilman lisäaineita. Molempien yhdisteiden hyvinkin pienet lisäykset (esimerkiksi 0,1 paino-% kumpaakin) soodalipeään antaa massan, jolla on suurempi repäisyjuuus kuin mitä saadaan, kun

ainoa lisäaine on 0,25 paino-% AQ. Sooda-EDA-AQ-massat ovat yhtä hyviä tai parempia kuin sulfaattimassat mitä tulee repäisylujuuteen ja ovat vertailukelpoisia katkeampispituuden suhteen.

Esimerkki 2

Kuusi mustakuusihake-erää keitettiin esillä olevan keksinnön prosessin mukaisesti käyttäen antrakinia tai sen 2-metyyli johdannaisista syklisenä ketoyhdisteenä sekä erilaisia aminoyhdisteitä. Keitto suoritettiin yllä selostetulla tavalla. Keitto-olosuhteet ja -tulokset on esitetty taulukossa V ja massojen lujuusarvot on annettu taulukossa VI.

Tulokset osoittavat että saadaan massoja, joiden repäisylujuudet ovat yhtä hyvät kuin sulfaattimassalla (katso taulukko IV), kun lisätään hyvin vähän erilaisia diamiineja (esimerkiksi 1,2-propaanidiamiinia) aminoyhdisteenä tai kun käytetään vaihtoehtoisia syklisiä ketoyhdisteitä (esimerkiksi 2-metyyli antrakinia). Amiiniyhdisteet joissa ei ole kahta aminoryhmää, ovat jonkin verran vähemmän tehokkaita tässä suhteessa, mutta tällä tavoin saadut sooda-lisäainemassat ovat silti merkittävästi parempia fysikaalisilta lujuusominaisuuksiltaan kuin sooda-vertailumassat.

Esimerkki 3

Erilaisia lehtipuita, sekahavupuita ja bagassia keitettiin keksinnön mukaisella prosessilla sekä sooda-AQ- että sulfaattiprosessilla. Keitto suoritettiin yllä selostetulla tavalla. Keitto-olosuhteet ja -tulokset on esitetty taulukossa VII ja massojen fysikaaliset ominaisuudet on annettu taulukossa VIII.

Männystä (southern pine, kuten myös esimerkissä 1 selostetusta mustakuusesta) ja molempien lisäaineiden 0,1 %:n lisäyksestä saadun sooda-EDA-AQ-massan lujuus oli sama kuin sooda-AQ-massalla, joka oli saatu lisäämällä 0,25 % AQ puusta laskettuna. Douglas-männylle ja hemlockille (western hemlock) sulfaattimassat olivat parempia. Näissä tapauksissa sooda-EDA-AQ-massalla, johon oli lisätty 0,1 % lisäainetta, osoittautui olevan ainoastaan vähäisästi parempi repäisylujuus sooda-AQ-massaan verrattuna. Sekahavupuiden sooda-EDA-AQ-keitto antoi massoja, jotka olivat melkein identtisiä sooda-AQ-massan kanssa, mutta joiden valkaisemattoman massan saanto oli parempi. Sooda-EDA-AQ-massan kokonaissaanto, repäisylujuus, puhkaisulujuus ja vetolujuus oli parempi kuin sooda-AQ-massalla ja kokonaissaanto sekä

repäisylujuus oli paljon parempi kuin soodamassalla.

Esimerkki 4

Kolme mustakuusihake-erää keitettiin keksinnön mukaisella prosessilla, kaksi käyttäen etyleenidiamiinia ja antrakinonia lisääineyhdistelmänä ja yksi käyttäen 1,2-propaanidiamiinia ja antrakinonia lisääineyhdistelmänä. Suoritettiin myös vertailukeittoja, yksi sooda-AQ-prosessilla ja yksi sulfaattiprosessilla. Keitot suoritettiin yllä selostetulla tavalla. Viisi massaa valkaistiin sen jälkeen tavanomaisella CEDED-sekvenssillä (C = klooraus, E = emäsuutto, D = klooridioksidikäsittely). Valkaisuolosuhteet on annettu taulukossa IX ja täysin valkaistujen massojen fysikaaliset lujuusominaisuudet on esitetty taulukossa X.

Sooda-lisäineyhdistelmämassoilla (ajot 40, 41, 42) oli suurin piirtein samat valkaisukemikaalitarpeet kuin sulfaatti- ja sooda-AQ-massoilla, joskin suuremmilla EDA- ja AQ-lisäyksillä (ajo 41) keitetyt massat tarvitsivat hieman vähemmän klooria kuin muut massat. Lisäineyhdistelmämassojen lopuulinen valkoisuus oli merkittävästi parempi kuin sooda-AQ-massalla ja hieman parempi kuin sulfaattimassalla. Taulukko X osoittaa, että valkaisemattomien sooda-lisäineyhdistelmämassojen parempi repäisylujuus sooda-AQ-massaan nähden säilyy, kun massoja valkaistaan, valkaisun jälkeen sooda-lisäineyhdistelmämassojen mekaaniset lujuudet ovat verrattavissa sulfaattimassojen vastaviin arvoihin.

TAULUKKO I. HAVUPUISTA^a PERÄISIN OLEVIENTEN VALKAISEMATTOMIEN JA VALKAISTUJEN SULFAATTI- JA SOODA-AQ-MASSOJEN FYSIKAALISET OMINAISUUDET

	VALKAISEMATON				VALKAISTU			
	Pulp & Paper Canada 78(10):T218 (1977)	Esillä oleva keksintö		US-patentti 4 012 280	Esillä oleva keksintö			
	Sulfaatti	Sooda-AQ	Sulfaatti	Sooda-AQ	Sulfaatti	Sooda-AQ	Sulfaatti	Sooda-AQ
	SBP	SBP	BS	BS	SBP	SBP	BS	BS
Kokonaissaanto, %	44,2	48,7	48,2	48,6	47,0	48,7	48,8	51,1
Kappa-luku	25,2	30,5	31,2	29,3	28,5	30,2	30,3	30,5
Valkaisematon								
viskositeetti, mPa·s	-	-	32,4	20,6	28,3	14,8	34,7	21,0
Vetolujuus, km	11,7	12,3	14,9	14,0	11,8	11,8	14,4	14,3
Repäisyluku, mN·m ² /g	9,0	9,4	12,0	9,4	10,3	9,9	9,5	8,8
Puhkaisuindeksi, kPa·m ² /g	9,0	9,9	12,3	11,1	10,3	9,8	12,0	11,2
Pulkki, cm ³ /g	1,20	1,30	1,34	1,37	1,30	1,40	1,27	1,31
Venymä, %	-	-	4,0	3,2	3,0	2,7	3,9	3,5
PFI-kierroksia	10 700	9000	9800	9400	-	-	10 000	9800
Taivutuksia, MIT	-	-	4010	2350	-	-	3990	-
Valkoisuus, %					88,1	88,7	90,0	85,7

^a AQ 0,25 %:n mukaan uunikuivasta puusta; kaikki mekaaniset lujuusominaisuudet 300 ml CSF mukaan,

SBP = Kuusi, balsami, mänty.

BS = Mistakuusi.

TAULUKKO II. MUSTAKUUSESTA^a SAATUJEN VALKAISEMATTOMIEN SOODA-,
SULFAATTI- JA SOODA-EDA-MASSOJEN FYSIKAALISET
OMINAISUUDET

	Sooda	Sooda-EDA	Sulfaatti
Kokonaissaanto, %	43,8	47,3	48,2
Kappa-luku	31,5	33,4	31,2
Viskositeetti, mPa·S	9,4	27,5	32,4
Suurin keittolämpötila, °C	172	166	166
Aika lämpötilaan, min	90	90	90
Aika lämpötilassa, min	165	100	168
Vetolujuus, km	11,9	11,4	14,2
Repäisyindeksi, mN·m ² /g	10,2	18,7	11,3
Puhkaisuindeksi, kPa·m ² /g	8,6	9,6	11,0
Pulkki, cm ³ /g	1,44	1,48	1,37
Venymä, %	2,7	4,0	3,8
PFI-kierroksia	4600	11 400	4900
Taivutuksia, MIT	1780	2870	2630

^aKaikki mekaaniset lujuusominaisuudet arvossa 500 ml CSF; arvot G.J. Kubes'in ja H.I. Bulker'in esijulkaisusta, julkaisussa TAPPI alkalinen keittokonferenssi, Washington, D.C. marraskuu 1977.

^bEDA 40 % uunikuivasta puusta.

TAULUKKO III. ALKALIKETTO AQ:lla JA EDA:lla - KEITTOARVOT^a

Ajo n:o	Keitto- tapa	Syklinen keto- yhdiste	LISÄAINEET ^b		Aminih- yhdiste	% puusta laskettuna	KEITTO- OLOSUHTEET		TULOKSET		
			% puusta laskettuna	Aika 170°C:ssa, min			% A.A.	Kokonais- saanto, %	Kappa- luku	Viskosi- teetti, mPa·s	
1	soodalisä-	AQ	0,25		EDA	10,0	17,5	106	48,3	40,3	44,5
2	"	AQ	0,25		EDA	5,0	17,5	90	47,8	46,7	41,3
3	"	AQ	0,25		EDA	2,0	17,5	90	49,2	49,0	33,2
4	"	AQ	0,25		EDA	1,0	17,5	90	48,8	47,5	28,1
5	"	AQ	0,25		EDA	0,50	17,5	90	50,1	46,5	27,3
6	"	AQ	0,25		EDA	0,50	18,0	112	48,9	31,2	21,4
7	"	AQ	0,20		EDA	0,30	18,0	112	48,4	32,9	21,1
8	"	AQ	0,20		EDA	0,20	18,0	112	49,6	32,7	20,6
9	"	AQ	0,10		EDA	0,10	20,0	110	47,3	29,3	15,9
10	"	AQ	0,25		ILMAN		18,0	90	51,1	30,5	21,0
11	"	AQ	0,25		ILMAN		18,5	106	48,6	29,3	20,6
12	sooda	ILMAN			ILMAN		18,0	100	54,5	98,5	19,4
13	"	ILMAN			ILMAN		20,0	165	43,8	31,5	9,4
14	sulfaatti ^c	ILMAN			ILMAN		18,0	80	49,6	36,2	35,6
15	"	ILMAN			ILMAN		18,0	125	46,5	24,1	27,2

a) Puulajit: mustakuusi. Kaikki keitot 90 minuuttia 170°C:n korkeimpaan keittolämpötilaan.

b) AQ = antrakinoni; EDA = etyleenidiamiini.

c) Sulfaattikeittoissa lipeä sisälsi 12,6 % natriumhydroksidia ja 5,4 % Na₂S, kumpikin %:na Na₂O uunikuivasta puusta laskettuna.

A.A. = aktiivinen alkali (Na₂O:TAPPI T-1203 os-61).

TAULUKKO IV. ALKALIKEITTO AQ:lla ja EDA:lla - VALKAISEMATTOMAN MASSAN LUJUUSARVOT^a

Ajo n:o	Repäisy- lujuus, mN·m ² /g	Puhkaisu- lujuus, kPa·m ² /g	Katkeamis- pituus, km	Pulkki, cm ³ /g	MIT kaksois- taittoja	Kierroksia, PFI-mylly
1	13,7	9,8	11,8	1,44	1810	7600
2	13,0	9,0	12,1	1,44	1690	7600
3	13,5	8,7	11,6	1,47	1540	7200
4	12,5	9,3	12,6	1,46	2160	6600
5	12,4	9,2	12,8	1,48	1670	6500
6	11,0	9,4	13,4	1,45	2030	5900
7	11,7	9,3	12,9	1,48	1500	5900
8	11,1	9,2	13,0	1,48	1850	6200
9	11,2	9,2	12,9	1,45	1630	4900
10	9,3	9,8	13,6	1,37	2360	4300
11	9,8	10,8	14,2	1,40	1790	6400
12	10,9	8,2	10,2	1,58	1470	8200
13	10,2	8,6	11,9	1,44	1780	4600
14	11,5	11,2	14,0	1,39	3050	4600
15	11,1	11,2	14,4	1,35	2860	4400

a) Kaikki tulokset arvossa 500 ml CSF.

TAULUKKO V. ALKALIKEITTO LISÄAINEYHDISTELMÄLLÄ - KEITTOARVOT^a

Ajo n:o	Syklinen keto- yhdiste	LISÄAINEET ^b		KEITTO- OLOSUHTEET			TULOKSET	
		% puusta laskettuna	Aminini yhdiste	% puusta laskettuna	% A.A. min	Aika 170°C:ssa, min	Kokonais- saanto, %	Viskosi- teetti, mPa·s
16	AQ	0,1	1,2-PDA	0,1	20,0	110	46,4	17,7
17	AQ	0,1	MEA	0,1	17,5	101	49,4	22,1
18	AQ	0,25	MEA	0,5	17,5	103	49,1	20,8
19	AQ	0,25	MA	0,25	17,5	101	49,2	21,1
20	2-MAQ	0,1	EDA	0,1	17,5	101	49,3	22,6
21	2-MAQ	0,25	EDA	0,5	17,5	103	48,9	20,8

a) Puulajit: mustakuusi. Kaikki keitot 90 minuuttia 170°C:n korkeimpaan keittolämpötilaan.

b) AQ = antrakiniini; 2-MAQ = 2-metyyli-antrakiniini; 1,2-PDA = 1,2-propaanidiamiini;
MEA = monoetanolidiamiini; EDA = etyleenidiamiini; MA = metyyliamiini.

A.A. = aktiivinen alkali (Na₂O:TAPPI T-1203 os-61).

TAULUKKO VI. ALKALIKEITTO LISÄÄINEYHDISTELMÄLLÄ - VALKAISEMATTONAN MASSAN LUJUUSARVOT

Ajo n:o	Repäisy- lujuus, mN·m ² /g	Puhkaisu- lujuus, kPa·m ² /g	Katkeamis- pituus, km	MIT kaksois- taittoja	Kierroksia, PFI-mylly
16	11,6	8,9	11,6	1470	5500
17	10,6	9,3	11,9	1070	7900
18	10,4	9,6	12,8	1410	6500
19	11,1	9,3	12,2	1240	7500
20	11,6	9,6	12,2	1240	8100
21	11,1	9,6	12,6	1320	6400

a) Kaikki tulokset arvossa 500 ml CSF. Kaikilla massoilla oli pulkkiaivot 1,43-1,45 cm³/g.

TAULUKKO VII. ALKALIKEITTO LISÄAINEYHDISTELMÄLLÄ: ERIILAISSIA PUUTA JA KASVIMATERIAALEJA - KEITTOARVOT^a

Ajo n:o	Lajit	LISÄAINEET			KEITTO- OLOSUHTET Alka			TULOKSET		
		Syklinen keitto- yhdiste	% puusta laskettuna	Amini- yhdiste	% puusta laskettuna	% A.A.	170°C:ssa, min	Kokonais- saanto, %	Kappa- luku	Viskosi- teetti, mPa.s
22	Douglas- mänty	AQ	0,1	EDA	0,1	18,5	117	40,8	39,5	22,6
23		AQ	0,5	EDA	0,5	18,5	117	41,7	32,5	20,5
24		AQ	0,25	—	Ilman	17,5	118	41,2	25,5	23,9
25		—	—	Sulfaattivertailukeitto	—	18,0	128	39,3	29,2	31,5
26	Hemlocki (Western Hemlock)	AQ	0,1	EDA	0,1	18,5	113	44,3	44,9	19,1
27		AQ	0,5	EDA	0,5	18,5	117	44,2	35,9	18,5
28		AQ	0,25	—	Ilman	17,5	113	44,2	36,6	20,4
29		—	—	Sulfaattivertailukeitto	—	18,0	128	42,3	31,6	32,0
30	Mänty (Southern Pine)	AQ	0,1	EDA	0,1	19,5	113	48,2	44,7	20,4
31		AQ	0,5	EDA	0,5	19,5	113	47,5	36,0	19,9
32		AQ	0,25	—	Ilman	19,5	120	46,8	31,0	17,9
33		AQ	0,25	—	Ilman	18,0	107	47,6	41,1	22,1
34	Sekahavu- puita	AQ	0,1	EDA	0,1	16,0	88	46,5	25,7	21,5
35		AQ	0,1	EDA	0,5	16,0	87	46,2	30,5	27,1
36		AQ	0,1	—	Ilman	16,0	86	45,5	24,8	25,9
37	Bagassi ^b	AQ	0,2	EDA	0,2	14,0	60	56,1	18,4	38,6
38		AQ	0,2	—	Ilman	14,0	60	53,6	19,1	35,1
39		—	—	Soodavertailukeitto	—	14,0	60	51,7	21,1	34,6

a) Kaikkien puiden keitot 90 minuuttia 170°C:n korkeimpaan keittolämpötilaan.

b) Bagassia keitettiin 60 minuuttia 155°C:een, 60 minuuttia 155°C:ssa; L:W = 6,4:1.

AA = aktiivinen alkali (Na₂O:TAPPI T-1203 os-61).

TAULUKKO VIII. ALKALIKEITTO LISÄÄINEYHDISTELMÄLLÄ: ERILAISIA PUITA JA KASVIKASVIAINEITA -
VALKAISEMATTONAN MASSAN LUJUUSARVOT^a

Ajo n:o	Lajit	Repäisy- lujuus, mN·m ² /g	Puhkaisu- lujuus, kPa·m ² /g	Katkeamis- pituus, km	Pulkki, cm ³ /g	MIT kaksois- taittoja	Kierroksia PFI-mylly
22		19,5	5,6	7,6	1,64	790	9000
23	Douglas-	18,1	6,4	8,9	1,61	990	10 200
24	mänty	18,9	5,9	8,1	1,63	1000	7600
25		20,6	6,3	8,6	1,60	1100	8000
26							
27	Hemlocki	10,7	8,2	11,0	1,49	1190	7100
28	(Western Hemlock)	10,2	8,5	11,4	1,47	990	5700
29		10,3	8,5	11,2	1,46	1630	5900
		11,6	9,2	12,1	1,42	2090	7100
30							
31	Mänty	21,9	5,6	8,4	1,81	690	8700
32	(Southern pine)	20,3	5,8	7,9	1,75	670	7500
33		20,0	6,1	8,8	1,76	790	7000
		21,7	6,0	8,3	1,78	780	7700
34							
35	Sekahavu-	9,2	4,9	8,5	1,53	120	2100
36	puita	9,3	4,8	8,4	1,54	120	2800
		9,1	5,0	8,5	1,51	150	2800
37							
38	Bagassi	9,6	5,3	8,1	1,69	190	1000
39		9,1	4,7	7,5	1,73	150	800
		7,7	5,6	8,8	1,58	280	400

a) Kaikki tulokset arvossa 500 ml CSF.

TAULUKKO IX. LISÄAINEHDISTELMÄ-MASSOJEN VALKAISU - VALKAISUOLOSUHTEET^a

Val- kaisu- ajo n:o	Val- kai- sema- ton massa ajos- ta n:o	Massa- tyyppi ^b	C Cl ₂ , % Si- sään	E NaOH pH lo- pussa	D ClO ₂ , % Ulos sään	E NaOH pH lo- pussa	D ClO ₂ , % Si- sään	Val- koi- suus	Visko- siteet- ti mPa·s
								Ulos sään	Ulos sään
								Ulos sään	Ulos sään
								Ulos sään	Ulos sään
								Ulos sään	Ulos sään
								Ulos sään	Ulos sään
								Ulos sään	Ulos sään
								Ulos sään	Ulos sään
								Ulos sään	Ulos sään
								Ulos sään	Ulos sään
								Ulos sään	Ulos sään
								Ulos sään	Ulos sään
								Ulos sään	Ulos sään
								Ulos sään	Ulos sään
								Ulos sään	Ulos sään
								Ulos sään	Ulos sään
								Ulos sään	Ulos sään
								Ulos sään	Ulos sään
								Ulos sään	Ulos sään
								Ulos sään	Ulos sään
								Ulos sään	Ulos sään
								Ulos sään	Ulos sään
								Ulos sään	Ulos sään
								Ulos sään	Ulos sään
								Ulos sään	Ulos sään
								Ulos sään	Ulos sään
								Ulos sään	Ulos sään
								Ulos sään	Ulos sään
								Ulos sään	Ulos sään
								Ulos sään	Ulos sään
								Ulos sään	Ulos sään
								Ulos sään	Ulos sään
								Ulos sään	Ulos sään
								Ulos sään	Ulos sään
								Ulos sään	Ulos sään
								Ulos sään	Ulos sään
								Ulos sään	Ulos sään
								Ulos sään	Ulos sään
								Ulos sään	Ulos sään
								Ulos sään	Ulos sään
								Ulos sään	Ulos sään
								Ulos sään	Ulos sään
								Ulos sään	Ulos sään
								Ulos sään	Ulos sään
								Ulos sään	Ulos sään
								Ulos sään	Ulos sään
								Ulos sään	Ulos sään
								Ulos sään	Ulos sään
								Ulos sään	Ulos sään
								Ulos sään	Ulos sään
								Ulos sään	Ulos sään
								Ulos sään	Ulos sään
								Ulos sään	Ulos sään
								Ulos sään	Ulos sään
								Ulos sään	Ulos sään
								Ulos sään	Ulos sään
								Ulos sään	Ulos sään
								Ulos sään	Ulos sään
								Ulos sään	Ulos sään
								Ulos sään	Ulos sään
								Ulos sään	Ulos sään
								Ulos sään	Ulos sään
								Ulos sään	Ulos sään
								Ulos sään	Ulos sään
								Ulos sään	Ulos sään
								Ulos sään	Ulos sään
								Ulos sään	Ulos sään
								Ulos sään	Ulos sään
								Ulos sään	Ulos sään
								Ulos sään	Ulos sään
								Ulos sään	Ulos sään
								Ulos sään	Ulos sään
								Ulos sään	Ulos sään
								Ulos sään	Ulos sään
								Ulos sään	Ulos sään
								Ulos sään	Ulos sään
								Ulos sään	Ulos sään
								Ulos sään	Ulos sään
								Ulos sään	Ulos sään
								Ulos sään	Ulos sään
								Ulos sään	Ulos sään
								Ulos sään	Ulos sään
								Ulos sään	Ulos sään
								Ulos sään	Ulos sään
								Ulos sään	Ulos sään
								Ulos sään	Ulos sään
								Ulos sään	Ulos sään
								Ulos sään	Ulos sään
								Ulos sään	Ulos sään
								Ulos sään	Ulos sään
								Ulos sään	Ulos sään
								Ulos sään	Ulos sään
								Ulos sään	Ulos sään
								Ulos sään	Ulos sään
								Ulos sään	Ulos sään

Puulajit: mustakuusi.

EDA = etyleenidiamiini; AQ = antrakinoni; PDA = 1,2-propaanidiamiini.

Sooda-0,3 % EDA-0,15 % AQ-keitto 170°C:ssa antoi tämän valkaisemattoman massan 47,3 %:n kokonaissaannolla, 27,1 kappa-luvulla ja 16,0 mPa·s viskositeetilla.

Sulfaattikeitto (30 %:n sulfiditeetilla) 166°C:ssa antoi tämän valkaisemattoman massan 48,9 %:n kokonaissaannolla, 30,3 kappa-luvulla ja 29,2 mPa·s viskositeetilla.

ND = ei määritetty.

TAULUKKO X. LISÄÄINEYHDISTELMÄMASSOJEN VALKAISU - FYSIKAALISET LUJUUSARVOT^a

Ajo n:o	Repäisy- lujuus, mN·m ² /g	Puhkaisu- lujuus, kPa·m ² /g	Katkeamis- pituus, km	Pulkki, cm ³ /g	MIT kaksois- taittoja	Kierroksia PFI-mylly
40	9,8	10,1	13,2	1,37	1150	4400
41	10,0	9,9	13,2	1,37	1230	4400
42	10,4	10,0	13,0	1,39	1180	4400
43	9,0	10,6	13,8	1,34	-	3900
44	9,7	11,0	14,2	1,31	2480	4000

a) Kaikki tulokset arvoissa 500 ml CSF.

Patenttivaatimukset

1. Soodatyyppinen alkalikeittoprosessi lignoselluloosapitoisen aineen delignifioimiseksi, jolloin syklistä ketoyhdistettä lisätään keittoseokseen keittoasteiden ja -saantojen parantamiseksi, t u n n e t t u siitä, että keittoliipeään lisätään molekyylipainoltaan alhaista primääristä amiinia, jota liukenee keittoseokseen niin paljon, että se syklisen ketoyhdisteen läsnäollessa tehokkaasti joko vähentää tällaisen paremman keittoasteen ja -saannon aikaansaamiseksi tarvittavan syklisen ketoyhdisteen määrää tai parantaa delignifioidun massan fysikaalisia lujuusominaisuuksia sulfaattimassan vastaviin arvoihin nähden, muttei ilman syklistä ketoyhdistettä merkittävästi vaikuta keittoasteeseen eikä -saantoon tai delignifioidun massan fysikaalisiin lujuusominaisuuksiin.
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että aminoyhdiste on etyleenidiamiini.
3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että syklinen ketoyhdiste on antrakini.
4. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että syklinen ketoyhdiste on 2-metyyli-antrakini.
5. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että alkalinen keittoliipeä sisältää 0,01-1,0 paino-% syklistä ketoyhdistettä ja 0,05-2,0 paino-% aminoyhdistettä, kumpikin laskettuna lignoselluloosapitoisen aineen uunikuivasta painosta.
6. Patenttivaatimuksen 5 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että keittoliipeä sisältää 0,02-0,25 paino-% syklistä ketoyhdistettä ja 0,1-2,0 paino-% amiinia, kumpikin laskettuna lignoselluloosapitoisen aineen uunikuivasta painosta.
7. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että alkalinen keittoliipeä on soodaliipeä.
8. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että delignifioitu selluloosapitoinen aine saateetaan sen jälkeen alttiiksi tavanomaiselle valkaisuille.

Viitejulkaisuja - Anförda publikationer

Julkisia suomalaisia patenttihakemuksia: - Offentliga finska patentansökningar:

762575 (D21C 3/02)

Hakemus-, kuulutus- ja patenttijulkaisuja: - Ansökningspublikationer, utläggnings- och patentskrifter:

Suomi - Finland _____

Iso-Britannia - Storbritannien _____

Norja - Norge _____

Ranska - Frankrike _____

Ruotsi - Sverige _____

Saksa - BRD - Tyskland _____

Sveitsi - Schweiz _____

Tanska - Danmark _____

USA _____

Muita julkaisuja: - Andra publikationer:

ABIPC, vol 46, No 6, 1975, Abstract 5767

Merkitse hakemusjulkaisun (esim. saksal. Offenlegungsschrift) numeron eteen H ja vastaavasti kuulutus- ja patenttijulkaisun numeron eteen K ja P.

Jarmo Hakkarinen
Allekirjoitus