

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS

PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) FI 771325 A7

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

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application **771325**

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

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **26.04.1977**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **26.04.1977**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **27.10.1977**

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

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

26.04.1976 US 680245

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 •Dow Global Technologies Inc., Washington Street, 1790 Building, Midland, MI 48674, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 •Mills, Jack Ferren, USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

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

Sellumassan ligniininpoisto bromilla

Delignifiering av cellulosamassa med brom

The Dow Chemical Company, 2030 Abbott Road, Midland, Michigan,
Yhdysvallat.

Sellumassan ligniininpoisto bromilla - Delignifiering av
cellulosamassa med brom

Tämä keksintö koskee menetelmiä kemiallisin kuidutusmenetelmin valmistetun sellumassan ligniinin poistamiseksi ja valkaisemiseksi. Lisäksi tämä keksintö koskee kemiallista kuidutusmenetelmää seuraavia happamia kloorausmenetelmiä sellumassan ligniinin poistamiseksi.

Sellumassan ligniininpoiston ja valkaisun tarkoituksena on valmistaa minimikustannuksin ja ympäristöä mahdollisimman vähän saastuttaen erittäin valkoinen, valkoisuutensa hyvin säilyttävä ja mahdollisimman luja massa. Mutta valitettavasti jonkun yllä mainitun tekijän saavuttaminen tai parantaminen voi usein tapahtua vain muiden tärkeiden tekijöiden kustannuksella.

Kilpailevien tekijöiden sopivan tasapainon saavuttamiseksi ovat valkaisimot turvautuneet monivaihemenetelmiin. Valkaisimon tyypillinen massankäsittely muodostuu vaiheista a) massan klooraus happamissa olosuhteissa C), b) massan klooratun ligniini johdantaisen emäsuutto natriumhydroksidivesiliuoksella E), c) hapetus

(so. valkaisu) natriumhypokloriitilla emäksisissä olosuhteissa H), d) toinen natriumhydroksidiuutto E) ja e) loppuvalkaisu klooridioksidilla D). Tällaisesta sarjasta käytetään merkintää C-E-H-E-D ja sitä käytetään yleisesti sulfaattimassan ligniinin poistamiseksi ja valkaisemiseksi. Vastaavia vähävaiheisempia sarjoja, esim. C-E-H tai C-E-D, käytetään tavallisesti sulfiittimassaan, joka yleensä sisältää vähemmän ligniiniä ja väriaineita kuin sulfaattimassa.

Käytetystä sarjasta riippumatta suurin osa sellun valkaisuusta suoritetaan yhä yhdistämällä jollakin tavoin vaiheet klooraus C), emäsuutto E) ja hapetus (valkaisu). Kloorausvaihe muuttaa tapahtuneessa kuidutuksessa eli keitossa muodostuneen värillisen ligniinin klooratuiksi ligniini johdannaisiksi, jotka osaksi liukenevat happamaan klooriliuokseen ja erityisesti emäksisiin uuttonesteisiin. Tällaista vaihetta kutsutaan myös ligniinin poistovaiheeksi. Joskin tällaisen vaiheen (emäsuuton jälkeen) nettovaikutus on sellumassan tummuminen jäännösligniiniaineksen värin voimistuessa, pääosa ligniinistä poistetaan klooraus-uuttovaiheessa ja siten myöhempien hapetusvaiheiden valkaisureaktiot tehostuvat.

Kloorausta seuraa yleensä uuttovaihe. Tällaisessa vaiheessa klooratut ligniini johdannaiset poistetaan sellusta, jolloin seuraava vaihe pystyy vaikuttamaan kloorausvaiheessa muuttumattomaan ligniiniainekseen topokemiallisen reaktion johdosta. H. W. Giertz, "Developments in Bleaching Processes", TAPPI, May, 1951, Vol. 34, No. 5.

Hypokloriitti- tai klooridioksidikäsitteily suoritetaan emäksisissä olosuhteissa ja lähinnä sille on tunnusomaista värillisen jäännösligniinin hajottaminen hapettavasti värittömiksi hajotustuotteiksi. Siten tämä vaihe on ensisijaisesti valkaisu vaihe, joskin samalla voi tapahtua vähäistä kloorausta ja sen jälkeen emäksisten valkaisu nesteiden aiheuttamaa uuttumista.

Kilpailevista tärkeistä tekijöistä valkoisuuden ja massalujuuden (määritetään usein massan viskositeettina) kompromissi on erityisesti ollut paperiteollisuuden mielenkiinnon kohteena on juuri se on johtanut erilaisten valkaisu sarjojen käyttöön. Ilmeisesti tällainen kompromissi johtuu ei-selektiivisestä hapetusreaktiosta. Sanonta "ei-selektiivinen" tarkoittaa, että hapettava vaikutus ei rajoitu vain ligniiniin, vaan se kohdistuu hajottaen selluainekseen,

jolloin sellumolekyylit pilkkoutuvat ja siten massan lujuus ja viskositeetti vähenee. Tällaisen selluhapetuksen tarkka määrä riippuu reaktio-olosuhteista kuten lämpötilasta, pH-arvosta, reaktioajasta ja kloorikonsentraatiosta sekä käsiteltävänä olevasta massasta. Ligniininpoistossa ja valkaisuissa esim. valkoisuuden ja lujuuden kompromissi merkitsee vähemmän sulfiittimassalla kuin sulfaattimassalla, koska vastaavan valkoisuuden saavuttamiseksi sulfiittimassaa joudutaan käsittelemään lievemmin kuin sulfaattimassaa.

Massan hapetus (so. valkaisu) voidaan suorittaa happamissa olosuhteissa käyttäen valkaisuainetta (esim. klooria) ja käsittelyaikoja, jotka ylittävät ligniiniaineksen halogenointiin tarvittavan ajan. Ks. esim. yhdysvaltalaisista patentteista n:o 125,658, jossa massan valkaisu muodostuu seuraavista vaiheista: a) massaa valkaistaan 10-20 minuuttia laimealla klooriliuoksella, b) kuplitetaan massa-kloorinesteseoksen läpi ilmapuhaltimen kautta pieni määrä vesiliuosta, jossa on oksaalihappoa, alunaa, bromia ja klooria ja c) valkaistaan lisää klooriliuoksella valkaisun päättämiseksi. Mutta massan nykyaikaisissa käsittelysarjoissa olosuhteet valitaan siten, että hapetus on vain vähäinen reaktio happamassa kloorausvaiheessa ja pääreaktio emäksisessä hapetus- tai valkaisuvaiheessa. Menachem Lewin, "Bleaching and Oxidation of Cellulose by Hypobromite and Hypochlorite-Bromide Solutions", TAPPI, June, 1965, Vol, 48, No. 6.

Useimmat aikaisemmat yritykset haluttujen valkoisuusominaisuuksien saamiseksi ja massalujuuden vähenemisen estämiseksi kohdistuivat valkaisimon emäksisiin hapetusvaiheisiin (so. valkaisuun). Eräät tutkijat, mm. yhdysvaltalaisessa patentissa n:o 2,461,105, ilmoittavat hypokloriittivalkaisun bromi-ionien läsnäollessa parantavan valkaisutehoa ja vähentävän näin käsitellyn massan lujuuteen kohdistuvaa vaaraa. Eräät muut tukijat ilmoittavat, että pieni bromi-ionilisäys nopeuttaakin sellumolekyylien hapettumista valkoisuusominaisuuksien pysyessä samoina (ks. yhdysvaltalaisista patentteista n:o 2,989,519). Lisäksi on suoritettu tutkimuksia sulfiittimassalla, jolloin ainoassa emäksisessä valkaisuvaiheessa hypokloriitti korvattiin täysin hypobromiitilla. Päämääränä oli osoittaa, että toistensa ohella oli vapaata bromia (bromaukseen) ja hypobromiittia (hapetukseen) emäksisissä olosuhteissa (uuttoon) suoritettaessa

halogenointi, uutto ja hapetus yhdessä vaiheessa. Joskin tulokset osoittavat hypobromiittivalkaisun olevan 5-6-kertaa nopeamman kuin hypokloriittivalkaisun, yhdessä hypobromiittivaiheessa valkaistun massan sekä valkoisuus että lujuus olivat huonompia kuin valkaistessa yksivaiheisesti hypokloriitilla. Anders, Zellstoff und Papier, Vol, 4, Nr. 9, s. 257-261 (1955).

Tutkimusten edistyessä sellun hajoamisen vähentämiseksi hapetusvaiheissa on havaittu, että massakäsittelyn kloorausvaihe on lähinnä syynä massan hajoamiseen. Hajoamisen vähentämiseksi kloorausvaiheessa on ehdotettu useita tapoja. On pyritty vähentämään kloorin ja kloorausvaiheen lisäaineiden, esim. klooridioksidin, sulfamiinihapon, urean ja ammoniumhydroksidin määrää ja keinona on käytetty ammoniumkloridia (ks. C. W. Heckroth, "Bleaching: A Brighter Future Ahead", Pulp and Paper, s. 30-40, May 15, 1967). Lisäksi on pyritty kehittämään parempia kloorausmenetelmiä (ks. ydysvaltalaista patenttia n:o 3,579,419). Tämän ohella on yllä mainitussa Andesin sulfiittimassatutkimuksessa pyritty korvaamaan kloorausvaihe happamalla bromausvaiheella ligniinin poistamiseksi.

Joskin näihin yrityksiin liittyy määrättyjä etuja, ne synnyttävät muita ongelmia.

Niinpä esim. klooridioksidin lisääminen klooriin kloorausvaiheessa vähentää sellun hapettumishajoamista, mutta haittana on kalteus, huono pysyvyys ja suuri syövytyskyky. Sulfamiinihappo on klooridioksidiakin kalliimpi ja muiden ammoniakkipohjaisten hajoisinhibiittien tavoin se voi olla kaloille myrkyllinen muodostamalla mahdollisesti ympäristöön leviäviä klooriamiineja. On epäedullista täysin korvata kloori kalliimmalla bromilla. Lisäksi Andersin sulfiittimassatutkimuksesta käy ilmi, että joskin bromi ei muuta sellukuituominaisuuksia happamalla pH-alueella, kaksivaiheisessa bromaus-hypobromaussarjassa saadaan valkoisuudeltaan huonompaa massaa kuin yhdessä hypokloriittivalkaisussa massalujuuden pysyessä samana.

Käsiteltävänä oleva keksintö poistaa lähes täysin alan aikaisempien menetelmien haitat. Kyseessä on nestefaasimenetelmä sellumassan ligniinin poistamiseksi halogenointi- ja uuttovaiheissa, jolloin halogenointi suoritetaan antamalla tällaisen massan joutua kosketukseen kloorin kanssa happamissa olosuhteissa ja ligniini uuteaan tällaisesta massasta yhdessä tai useammassa emäksisessä uutto-

vaiheessa parannuksen ollessa kloorin korvaaminen bromi-klooriseoksella, jossa on n. 10 - n. 70 paino-% bromia. Lisäksi bromatut johdannaiset hajoavat helpommin kemiallisesti, so. emäksisessä uuttovaiheessa, ⁰fo~~t~~okemiallisesti ja biologisesti kuin vastaavat klooratut analogit. Käyttämällä bromi-klooriseoksia uusissa valkaisuusarjoissa on myös potentiaalinen mahdollisuus parantaa massasaantoja ja vähentää veden, lämmön ja lipeän tarvetta ja siten saasteongelmia. Kalojen myrkytysongelmiakin voidaan vähentää hajoamisinhibiittijä, esim. ammoniakkia käyttävien paperitehtaiden läheisyydessä, koska bromi-klooriseosten käyttö poistaa ammoniakkin käyttötarpeen sellun hajoamisen ja pienten massaviskositeettien estämiseksi. Lisäksi bromi-klooriseosten käyttö poistaa korroosiota kestävän prosessierikoislaitteiston tarpeen paperitehtaissa, joissa klooridioksidia käytetään happamassa ligniininpoistossa hajoamisinhibiittinä, koska bromi-klooriseosten käyttö poistaa klooridioksidikäytön tarpeen sellun hajoamisen ja pienien massaviskositeettien estämiseksi.

Käsiteltävänä oleva keksintö sopii kaikkiin happamiin nestefaasikloorausmenetelmiin kemiallisin kuidutusmenetelmin valmistetun puumassan ligniinin poistamiseksi. Niinpä bromi-klooriseokset ovat edullisia massapitoisuuksilla, joita käytetään happamassa nestefaasikloorausessa. Tällaisissa nestefaasimenetelmissä käytetty massapitoisuus (so. sellun määrä) on yleensä n. 1 - n. 12, tavallisemmin n. 3 - n. 8 paino-% neste-massaseoksen kokonaispainosta. Tällaisissa happamissa nestefaasikloorausmenetelmissä massan dispergointineste on mieluiten vesi.

Käsiteltävänä oleva keksintö on sovellettavissa useimpiin nykyään käytössä olevista monista monivaihevalkaisusarjoista, joissa halogenointi- ja emäsuuttovaiheiden lisäksi on yksi tai useampi hapetusvaihe (esim. halogenointi-, uutto- ja hapetussarja tai halogenointi-, uutto-, hapetus-, uutto- ja hapetussarja). Erityisen edullisia bromi-klooriseokset menetelmissä, joissa käytetään korkeampia lämpötiloja, koska bromi ja kloori liukenevat paremmin kuin pelkkä kloori.

Joskin käsiteltävänä oleva keksintö on sovellettavissa joko sulfaatti- tai sulfiittimenetelmän mukaan valmistettujen kemimassojen happamaan halogenointiin (so. ligniinin poistoon), se sopii erityisen hyvin sulfaattimassojen käsittelyyn, koska ne vaativat ligniinin poistovaiheen tehokkaampia olosuhteita kuin sulfiittimassa sopivien

valkoisuusominaisuuksien saavuttamiseksi ja siten haittana on sellun suhteellisesti suurempi hapetushajoaminen.

Bromi-klooriseoksen bromin ja kloorin suhde voi vaihdella halutuista massaominaisuuksista kuten massaviskositeetista ja ligniinipitoisuudesta riippuen hyväksyttävin kustannuksin ja ympäristövaikutuksin. Yleisesti ottaen keksinnössä käytetään bromi-klooriseoksia, joiden minimibromipitoisuus n. 10, mieluummin n. 20 ja mieluiten n. 25 paino-% ja maksimibromipitoisuus n. 70, mieluummin n. 60 ja mieluiten n. 45 paino-% seoksen kokonaispainosta.

Bromi-klooriseoksen bromi voi olla alkuainebromina, bromi-kloridina (so. BrCl), alkalimetalli- tai maa-alkalimetallibromidi-suoloina sopivan hapettimen kuten kloorin läsnäollessa, alkalimetalli- tai maa-alkalimetallihypobromiittisuoloina, bromia vapauttavina orgaanisina yhdisteinä kuten dibromidimetyylihydantoinina tai niiden seoksina.

Joskin käsiteltävänä oleva keksintö yleensä toteutetaan lisäämällä samanaikaisesti massaan sopivia määriä bromia ja klooria joko seoksena tai erilliskomponentteina, tällaiset bromi- ja kloorimäärät voidaan edullisesti lisätä peräkkäin. Lisättäessä peräkkäin joko bromi tai kloori voidaan lisätä ensin. Käytettäessä peräkkäisliisäystä hapanta halogenointivaihetta voidaan pitää yhtenä vaiheena tai moninkertaisena, happamana minivaihehalogenointina, jolloin hapan kokonaishalogenointimenetelmä tunnetaan yhdestä tai useammasta happamasta bromauksesta ja yhdestä tai useammasta happamasta kloorauksesta. Emäksisiä uuttovaiheita voidaan sijoittaa eräiden tai kaikkien peräkkäisten kloori- tai bromiliisäysten väliin. Mutta tällaiset happaman kokonaishalogenointimenetelmän emäksiset väliuutot eivät ole suositeltavia, koska ne edellyttävät lisäprosessivaiheita, lisälaitteita ja lisäsuutonestettä.

Tarvittava halogeenin (so. bromi-klooriseosten) määrä riippuu ensisijaisesti massan ligniinipitoisuudesta välittömästi ennen hapanta halogenointivaihetta ja halutusta ligniinin poistoasteesta halogenointivaihe-uuttovaihesarjassa. Yleensä bromi-klooriseoksia käytetään minimipitoisuuksina n. 4, mieluummin n. 5 ja mieluiten n. 6 paino-% ja maksimipitoisuuksina n. 14, mieluummin n. 10 ja mieluiten n. 8 paino-% sellumassan kuivapainosta.

Sellumassan ligniinipitoisuus sekä ennen hapanta halogenointivaihetta että happaman halogenointivaihe-emäsuuttovaihesarjan

jälkeen voidaan mukavasti määrittää permanganaattiluvun (K) avulla. Tämä on millilitramäärä 0,1-n kaliumpermanganaattia, joka tarvitaan ligniinin hapettamiseksi yhdessä grammassa kuivaa massaa. Happanta halogenointivaihetta edeltävän ja happaman halogenointivaihe-emäsuuttovaihesarjan K-arvon ero on poistetun ligniinin mitta.

Happamaan halogenointiin joutuvan massan ligniinipitoisuus riippuu useista tekijöistä kuten selluaineksen alkuperästä, massanvalmistusmenetelmästä ja valmistusolosuhteista. Ennen ligniinin poistoa käsiteltävänä olevan keksinnön mukaan käsitellyn massan K-arvo on yleensä n. 15 - n. 35 ja tavallisemmin n. 15 - n. 25.

Myös happaman halogenoinnin ja emäsuuton jälkeisen massan ligniinipitoisuus riippuu monista tekijöistä kuten sellumassan laadusta ja alkuperästä, massakäsittelystä, ligniinipitoisuudesta ennen sen poistoa, bromi-klooriseoksen määrästä ja bromipitoisuudesta ja happaman halogenoinnin olosuhteista kuten ajasta, lämpötilasta, paineesta ja pH-arvosta. Ligniinin poiston jälkeen massan K-arvo on yleensä n. 3 - n. 10, mieluummin n. 3 - n. 6 ja mieluiten n. 3,5 - n. 5.

Sellun hajoamisaste ja siten massalujuuden väheneminen voidaan määrittää massaviskositeetin avulla. Happaman halogenointi-emäsuuttosarjan jälkeen massanäytteet voidaan liuottaa kuprietyleenidiamiiniliuokseen ja määrittää viskositeetti Ostwald-viskosimetrillä.

Sellun hajoamisen estämiseksi ligniinin poisto on suoritettava mahdollisimman nopeasti, alhaisimmassa lämpötilassa, jossa ligniinin poisto vielä tapahtuu hyväksyttävällä nopeudella sekä pienessä pH-arvossa. Yleensä hapen halogenointi suoritetaan n. 10 - n. 90 minuutissa, mieluummin n. 30 - n. 60 minuutissa lämpötilassa n. 10° - 80°, mieluummin n. 20° - n. 50°C. Yleensä sellumassa on neutraali tai hieman emäksinen ennen bromi-klooriseosten lisäämistä happamassa halogenointivaiheessa, mutta halogeenilisäyksen jälkeen se tulee nopeasti happamaksi. Joskin massa voidaan pitää lievästi happamassa pH-arvossa lisäämällä emästä kuten natriumhydroksidia, pH-arvo on mieluummin n. 1 - n. 3,5 ja mieluiten n. 1 - n. 25, bromi-kloorilisäyksen massaansa lisäyksen päätyttyä.

Kaikissa yllä mainituissa esimerkeissä dispergoitiin 300 g valkaisuamatonta sulfaattimassaa 8 litraan kraanavettä. Pitoisuudeltaan 3 %:sta (so. 3 g massaa/100 g vesimassaseosta) massaa halo-

genointiin lisäämällä tarvittava määrä halogeenia liuotettuna kah-
teen litraan kraanavettä. Halogenoinnin jälkeen massaa pestiin usei-
ta kertoja halogeenijäännöksen ja ligniinituotteiden poistamiseksi.
Pestyn, halogenoidun massan puristamisen jälkeen määritettiin sen
pitoisuus (n. 25 %) valmistamalla kuitukerros ja sitten paperiarkki
kuivattiin ja punnittiin. Laskettiin 1-n NaOH:n määrä 3 %:sen
lipeän saamiseksi massan kuivapainosta ja lisättiin kraanaveden ke-
ra pitoisuuteen 12 %. Lipeä-massaseosta vatkattiin polyeteenipusseis-
sa ja pussit asetettiin kuumavesihauteeseen, jonka lämpötila
oli 71,1°C. Kahden tunnin uuton jälkeen massa poistettiin pusseista
ja pestiin perusteellisesti lipeätähteiden ja liukoisten ligniini-
tuotteiden poistamiseksi. Valmistettiin paperikuitukerros, jolla
määritettiin viskositeetit ja permanganaattiluvut.

Massaviskositeetit käyttäen TAPPI-menetelmää T230 sm-50 määri-
tettiin seuraavasti: Liuotettiin 0,250 g uunikuivaa, ennen kuohke-
uttamista asetonihuuhtelulla kuivattua massaa liuokseen, jossa oli
25 ml 0,1- kuparietyleenidiamiinia ja 25 ml deionisoitua vettä.
Seosta sekoitettiin 15 minuuttia ja pipetoitiin 10 ml Ostwald-
viskosimetriputkeen ja mitattiin 25°C:ssa. Viskositeetti laskettiin
senttipoisena (cP) yhtälöstä

$$\text{Viskositeetti (cP)} = \text{CTd}$$

jossa T on aika sekunteina, d on liuoksen tiheys (1,052) ja C on
Ostwald-putken vakio (määritetty arvo 0,10895).

Permanganaattiluku (K) määritettiin TAPPI-menetelmän T214 m-50
mukaan. Hajotettiin 1 g edustavaa, uunikuivaa massanäytettä 700 ml:aan
tislattua vettä, jossa oli 25 ml 4-n rikkihappoa. Lisättiin 25 ml
0,1-n kaliumpermanganaattiliuosta ja sekoitettiin 5 minuuttia ±
10 sekuntia. Sitten hapetusreaktio pysäytettiin lisäämällä 5 ml
kyllästettyä kaliumjodidiliuosta. Vapautunut jodi titrattiin 0,1-n
natriumtiosulfaattiliuoksella ja permanganaattiluku laskettiin
yhtälöstä

$$K = \text{ml KMnO}_4 - \text{ml Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$$

Esimerkit 1-13 ja vertailuesimerkit A-D

Bromin vaikutus permanganaattilukuihin ilmenee taulukosta I,
jossa verrataan eri kloorimääriä ja bromi-klooriseoksia.

Taulukko I

Bromin vaikutus permanganaattilukuihin
(Puumassan ligniinipitoisuuden määrittäminen)

Esim.	Halogeeni	Bromipitoisuus paino-%	Halogeeni- pitoisuus ¹ paino-%	Klooriekvi- valentti ² paino-%	Keskimääräi- nen KMnO_4 - luku
A	ei	-	-	-	19,4
B	Cl_2	-	4,0	4,0	7,0
C	"	-	6,0	6,0	6,7
D	"	-	8,0	8,0	4,9
1	BrCl	69,3	4,0	2,5	9,3
2	"	"	8,0	5,0	6,4
3	"	"	13,0	8,0	4,8
4	BrCl_3	42,9	8,0	6,1	4,4
5	BrCl_5	31,1	8,0	6,6	4,1
6	"	"	11,0	9,1	3,8
7	BrCl_6	27,3	4,0	3,4	7,9
8	"	"	6,0	5,1	6,3
9	"	"	8,0	6,8	4,2
10	BrCl_7	24,4	8,0	6,9	4,5
11	BrCl_9	20,0	8,0	7,1	4,4
12	BrCl_{13}	14,8	8,0	7,3	4,2
13	BrCl_{20}	10,1	8,0	7,5	4,2

¹Painoprosentteja sulfaattimassan kuivapainosta. Massanäytteet valmistettiin halogeenimalla 60 minuuttia ympäristölämpötilassa pitoisuudella 3 %. Emäsuutto suoritettiin 120 minuuttia lämpötilassa $71,1^\circ\text{C}$ 3 %:lla NaOH :lla pitoisuuden ollessa 12 %.

²Klooriekvivalentti on kloorin määrä painoprosentteina, joka tarvittaisiin yhtä monien halogeeniatomien saamiseksi kuin ilmoitetulla painoprosentilla bromi-klooriseosta. Tämä sarake mahdollistaa ligniinin poistotehon vertailun yhtä suuren halogeeniatomikonsentraation pohjalla.

Taulukon I tarkastelu osoittaa, että bromi-klooriseoksilla (lukuunottamatta esimerkkejä 1 ja 7) saatiin parempi ligniinin poisto kuin pelkällä kloorilla samoilla tai pienemmillä halogeeni-atomikonsentraatioilla (so. klooriekvivalentilla). Lukuunottamatta esimerkkiä 2 bromi-klooriseoksilla saavutettiin parempi ligniinin poisto kuin pelkällä kloorilla halogeenimäärän ollessa 8 paino-%.

Esimerkit 14-26 ja vertailuesimerkit E-G

Esimerkeissä 14-26 vertailtiin viskositeetteja massanäytteillä, joista ligniini oli poistettu erilaisilla bromi-klooriseoksilla ja näytteillä, joista ligniini oli poistettu pelkällä kloorilla. Näytteet valmistettiin samalla tavoin kuin esimerkeissä 1-13 ja vertailuesimerkeissä B-D. Tulokset ilmenevät taulukosta II.

Taulukko II

Bromin vaikutus sulfaattimassan viskositeettiin halogenoinnin ja omäisyyden jälkeen

Esim.	Halogeeni	Halogeenisipitoisuus ¹ paino-%	Keskimääräinen Viskositeetti ²	
			KMnO ₄ -luku	cP
E	Cl ₂	4	7,0	24,1
F	"	6	6,7	21,8
G	"	8	4,9	12,5
14	BrCl ₂₀	8	4,2	13,2
15	BrCl ₁₃	8	4,2	14,0
16	BrCl ₉	8	4,4	16,0
17	BrCl ₇	8	4,5	19,7
18	BrCl ₆	4	7,9	25,5
19	"	6	6,3	24,5
20	"	8	4,2	21,2
21	BrCl ₅	8	4,1	20,0
22	"	11	3,8	16,7
23	BrCl ₃	8	4,4	20,6
24	BrCl	4	9,3	21,2
25	"	8	6,4	22,2
26	"	13	4,8	21,9

¹Painoprosentteja sulfaattimassan kuivapainosta. Massanäytteet valmistettiin halogenoimalla 60 minuuttia ympäristölämpötilassa pitoisuudella 3 %. Emäsuutto suoritettiin 120 minuuttia lämpötilassa 71,1°C 3 %:lla NaOH:lla pitoisuuden ollessa 12 %.

²Massan viskositeetti ennen halogenointia oli 22 cP

Taulukon II tarkastelu osoittaa, että bromi-klooriseoksilla saatiin suurempi massaviskositeetti kuin pelkällä kloorilla halogeenisipitoisuudella 8 paino-% kuivasta massasta. Lisäksi arvot osoittavat, että halogeenisipitoisuuden ollessa riittävä saamaan pienempiä permanganaattilukuja kuin puhtaalla kloorilla konsentraatiolla 8 paino-%, bromi-klooriseoksilla saadaan suurempi massaviskositeetti kuin pelkällä kloorilla samalla 8 paino-%:n konsentraatiolla.

Patenttivaatimukset.

1. Nestefaasimenetelmä ligniinin poistamiseksi sellumassasta muodostuen halogenointi- ja uuttovaiheista, jolloin halogenointi suoritetaan käsittelemällä massaa kloorilla happamissa olosuhteissa ja ligniini uutetaan massasta yhdessä tai useammassa emäksisessä uuttovaiheessa, t u n n e t t u siitä, että kloori korvataan bromi-klooriseoksella, jossa on 10-70 paino-% bromia.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että menetelmässä on yksi tai useampi hapetusvaihe.

3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että halogenointi suoritetaan nestefaasissa pH-arvossa 1-3,5.

4. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että sellumassa valmistetaan sulfaattimenetelmän avulla.

Patentkrav.

1. Vätskefasförfarande för delignifiering av cellulosamassa bestående av halogenerings- och extraktionssteg, varvid halogeneringen utföres genom att behandla massan med klor i sura förhållanden och lignin extraheras ur massan i ett eller flere alkaliska extraktionssteg, k ä n n e t e c k n a t därav, att kloreträ ersättes med en brom-klorblandning innehållande 10-70 vikt-% brom.

2. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att i förfarandet ingår ett eller flere oxidationssteg.

3. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att halogeneringen utföres i vätskefasen vid ett pH-värde av 1-3,5.

4. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att cellulosamassan framställles med hjälp av sulfatförfarandet.

Viitejulkaisuja - Anförda publikationer

Julkisia suomalaisia patenttihakemuksia: - Offentliga finska patentansökningar:

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

Suomi - Finland P 22920 (029C 9/12)

Iso-Britannia - Storbritannien _____

Norja - Norge _____

Ranska - Frankrike _____

Ruotsi - Sverige _____

Saksa - BRD - Tyskland _____

Sveitsi - Schweiz _____

Tanska - Danmark _____

USA _____

Muita julkaisuja: - Andra publikationer:

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