



SUOMI - FINLAND
(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

(12) PATENTTIJULKAISU
PATENTSKRIFT

(10) FI 108233 B

(45) Patentti myönnetty - Patent beviljats

14.12.2001

(51) Kv.lk.7 - Int.kl.7

D21C 3/20, 11/00

(21) Patentihakemus - Patentansökning

973474

(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag

22.08.1997

(24) Alkupaivä - Löpdag

22.08.1997

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig

23.02.1999

(73) Haltija - Innehavare

1 •Chempolis Oy, Typpitie 1, 90650 Oulu, SUOMI - FINLAND, (FI)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1 •Rousu, Pasi Petteri, Pikivälkkeentie 9, 90240 Oulu, SUOMI - FINLAND, (FI)

2 •Anttila, Juha Rainer, Syrjäkatu 10 as. 36, 90100 Oulu, SUOMI - FINLAND, (FI)

3 •Rousu, Esa Juhani, Luhtitie 15 C, 90230 Oulu, SUOMI - FINLAND, (FI)

(74) Asiamies - Ombud: Kolster Oy Ab

Iso Roobertinkatu 23, 00120 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

Menetelmä muurahaishapon talteenottamiseksi
Förfarande för tillvaratagande av myrsyra

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

FI C 85510 (D21C 3/20), FI C 85511 (D21C 3/20)

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Keksintö koskee menetelmää kemiallisesti sitoutuneen muurahaishapon poistamiseksi sitä sisältävästä materiaalista vapaan muurahaishapon läsnäollessa. Menetelmälle on tunnusomaista, että kemiallisesti sitoutuneen muurahaishapon annetaan reagoida vapaaksi muurahaishapoksi normaalipaineessa alle 100 °C lämpötilassa vapaan muurahaishapon lähtöpitoisuuden ollessa n. 2 - 50 %. Reaktioaika on tyypillisesti 0,5 - 4 h. Käsiteltävä materiaali voi olla esim. muurahaishappopohjaisesta sellunkeittoprosessista saatua selluloosa- ja/tai ligniinipitoista materiaalia.

Uppfinningen avser ett förfarande för avlägsnande av kemiskt bunden myrsyra ur ett myrsyrarhaltigt material i närvaro av fri myrsyra. Förfarandet karakteriseras därav, att man låter den kemiskt bundna myrsyran reagera till fri myrsyra vid normalt tryck och vid en temperatur under 100 °C, varvid begynnelsekoncentrationen hos den fria myrsyran är ca 2 - 50 %. Reaktions tiden är typiskt 0,5 - 4 h. Materialet som behandlas kan till exempel utgöras av cellulosa- och/eller ligninhaltigt material, som erhålles från en myrsyrabaserad uppslutningsprocess.

Menetelmä muurahaishapon talteenottamiseksi

Keksinnön kohteena on menetelmä kemiallisesti sitoutuneen muurahaishapon poistamiseksi materiaaleista, joihin on jäänyt muurahaishappoa muurahaishappopohjaisista teollisista kemiallisista prosesseista tai joihin muurahaishappoa on muuten sitoutuneena. Käsiteltävä materiaali voi olla esim. selluloosa- ja/tai ligniinipitoista materiaalia. Tyypillinen keksinnön mukaisella menetelmällä käsiteltävä materiaali on muurahaishappokeitosta saatu sellumassa tai muu tällaisesta prosessista talteenotettu fraktio, esim. ligniinifraktio.

Muurahaishappopohjaisessa massan valmistuksessa muurahaishappoa jää massaan sekä vapaana että kemiallisesti sitoutuneena. Massaan kemiallisesti sitoutunut muurahaishappo on tyypillisesti selluloosaformiaatin muodossa. Sitoutunutta muurahaishappoa esiintyy myös ligniinissä esteröityneenä. Muurahaishapon kemiallista sitoutumista tapahtuu erityisesti keitto-, haihdutus-, tislauksen- ja kuivausvaiheiden yhteydessä. Kemiallisesti sitoutunutta muurahaishappoa muodostuu massaan ja ligniiniin yleisesti useita prosentteja, esim. 3 - 5 % kuivaa massayksikköä kohti käytettäessä keitossa väkevää 60-100-%:ista muurahaishappoa.

Muurahaishapon poistamiseen muurahaishappomenetelmällä valmistetusta massasta on yleisimmin käytetty vesipesua. Pelkällä vesipesulla ei kuitenkaan saada poistetuksi sitoutuneesta muodossa olevaa muurahaishappoa tai sen määrää vähennetyksi hyväksyttävälle tasolle. Hyväksyttävät kemiallisesti sitoutuneen muurahaishapon määrät muurahaishaposta pestyssä, kuivassa, valkaisuainemassassa ovat alle 1 %:n suuruusluokkaa, edullisesti alle 0,5 %.

Sitoutuneen muurahaishapon poistamiseksi on aikaisemmin kehitetty FI-patentissa 85510 kuvattu menetelmä. Tässä menetelmässä käytetään vakuumihihdutusta korotetussa lämpötilassa, minkä jälkeen sellu pestään kuumalla ve-

dellä tai stripataan höyryllä. Vakuumihaihdutuksessa käytetty lämpötila on tyypillisesti n. 70 - 100 °C ja höyrystrippauksessa käytetty lämpötila 100 - 140 °C. Vakuumihaihdutusvaiheessa muurahaishappopitoisuus on erittäin korkea, jolloin sitoutuneen muurahaishapon määrä kasvaa edelleen. Tämä sitoutunut muurahaishappo poistetaan sitten korotetussa lämpötilassa kuumalla vedellä. Menetelmän haittoina on sen vaikea toteutettavuus esim. vaadittavan vakuumihaihduttamon johdosta sekä huono energiatalous. Korkea yli 100 °C pesulämpötila vaatii myös erikoislaitteen massan poistamiseksi laitteistosta sekä syntyvien höyryjen käsittely-yksikön. Tämä menetelmä vaatii lisäinvestointeja ja kuluttaa paljon energiaa, koska joudutaan toimimaan muihin prosessivaiheisiin nähden korkeammissa lämpötiloissa. On myös huomattava, että korkeat yli 100 °C:n pesulämpötilat voivat vaikuttaa heikentävästi kuidun laatuun, esim. lujuusominaisuuksiin.

Keksinnön mukaisen menetelmän tarkoituksena on eliminoida tunnettujen menetelmien haitat ja saada aikaan teollisissa prosesseissa käyttökelpoinen menetelmä kemiallisesti sitoutuneen muurahaishapon poistamiseksi tarvitsematta käyttää korkeita yli 100 °C:n lämpötiloja ja toimimalla normaalipaineessa.

Keksinnön kohteena on menetelmä kemiallisesti sitoutuneen muurahaishapon poistamiseksi sitä sisältävästä materiaalista vapaan muurahaishapon läsnäollessa. Menetelmälle on tunnusomaista, että kemiallisesti sitoutuneen muurahaishapon annetaan reagoida vapaaksi muurahaishapoksi normaalipaineessa 50 - 95 °C lämpötilassa vapaan muurahaishapon lähtöpitoisuuden ollessa 3 - 20 % ja reaktioajan ollessa 0,5 - 4 h.

Esillä olevan keksinnön yhteydessä selitysosassa, esimerkeissä ja patenttivaatimuksissa esitetyt prosentuaaliset pitoisuudet (%) tarkoittavat painoprosentteja kuivasta ruskeasta (valkaisemattomasta) massasta laskettuna.

Keksinnön mukaisen menetelmän olosuhteissa vapaan muurahaishapon pitoisuuden ollessa mainitulla alueella 3 -

20 % vapaa muurahaishappo toimii katalyyttinä edistäen esteröityneessä muodossa olevan sitoutuneen muurahaishapon muuttumista vapaaksi muurahaishapoksi. Vapaan muurahaishapon pitoisuuden ollessa liian alhainen (alle 3 %) katalysoivaa vaikutusta ei ole riittävästi, kun taas vapaan muurahaishapon pitoisuuden ollessa liian korkea (yli 20 %) alkaa esiintyä formylointireaktioita, jolloin muurahaishapon sitoutuminen lisääntyy.

Käsiteltäessä muurahaishappokeitosta saatua massaa vapaa muurahaishappo katalysoi selluloosaformiaatin hydrolysoitumista selluloosaksi ja vapaaksi muurahaishapoksi, jolloin käsiteltävän materiaalin sisältämä selluloosaformiaatti saadaan kokonaan tai lähes kokonaan hydrolysoiduksi ja tällä tavalla poistetuksi massasta. Käsiteltäessä ligniinifraktiota vapaa muurahaishappo katalysoi samalla tavalla esteröityneessä muodossa olevan muurahaishapon hydrolyysiä vapaaksi muurahaishapoksi.

Keksinnön mukaisessa menetelmässä käytettävä lähtömateriaali voi olla peräisin mistä tahansa muurahaishappoa käyttävästä kemiallisesta prosessista, jossa on käytetty raaka-aineena tyypillisesti orgaanista materiaalia, esim. puuta. Tyypillisiä esimerkkejä ovat muurahaishappopohjaisesta sellunkeittoprosessista saadut massat tai muut tällaisista prosesseista talteenotetut, sitoutunutta muurahaishappoa sisältävät fraktiot, esim. ligniinifraktio.

Keksinnön mukaisessa menetelmässä käytettävä lähtömateriaali voi olla myös muuta materiaalia, johon muurahaishappoa on sitoutunut esteröityneessä muodossa.

Käsiteltävässä materiaalissa voi olla muurahaishapon lisäksi mukana myös muita alempia karboksyylihappoja, esim. etikkahappoa, joko vapaana tai sitoutuneessa muodossa.

Käytettäessä lähtömateriaalina sellumassaa tämä voi olla joko havu- tai lehtipuumassaa tai myös ruohovartisista kasveista valmistettua massaa, esim. järvivuoko- tai

ruokohelpimassaa. Käsiteltävä materiaali voi olla myös esim. erilaisista maatalouden jättemateriaaleista, kuten oljesta valmistettua massaa.

5 Massan valmistuksen yhteydessä keksinnön mukaisessa menetelmässä katalyyttinä toimiva vapaa muurahaishappo on tyypillisesti peräisin keittokemikaalina käytetystä muurahaishaposta, joka on normaalisti väkevää, 60-100-%:ista muurahaishappoa. Vapaa muurahaishappo voi olla peräisin muistakin muurahaishapon käyttöön liittyvistä prosesseista, joissa orgaanista materiaalia on käsitelty väkevällä 10 muurahaishapolla tai muurahaishappopitoista orgaanista materiaalia on haihdutettu, kuivattu, tislattu tai pyrolysoitu.

15 Menetelmälle olennainen vapaan muurahaishapon pitoisuus 3 - 20 % saadaan käytännössä aikaan pesemällä ensin esikäsittelyvaiheessa osa vapaasta muurahaishaposta pois normaalilla vesipesulla. Tällainen muurahaishapon väkevyys on helposti järjestettävissä muurahaishapon talteenottovaiheessa massan pesun (tyypillisesti vastavirtapesun) yhteydessä, jolloin massaa pestään muutenkin (normaalisti 30-70-°C:isella) vedellä. Tässä vesipesussa kemiallisesti sitoutunutta muurahaishappoa ei saada poistetuksi, vaan sitä jää massaan tyypillisesti n. 3 - 5 %:n 20 määrä.

25 Tämän jälkeen käsiteltävä materiaali, jossa vapaan muurahaishapon pitoisuus on 3 - 20 %, saatetaan korotettuun 50 - 95 °C lämpötilaan normaalipaineessa, jolloin reaktioseoksessa oleva vapaa muurahaishappo katalysoi esteröityneessä muodossa olevan muurahaishapon hajoamista 30 vapaaksi muurahaishapoksi ja sen poistumista käsiteltävästä materiaalista. Vapaan muurahaishapon lähtöpitoisuus on 3 - 20 % ja erityisen edullisesti 5 - 15 %. Reaktiolämpötila on 50 - 95 °C, ja erityisen edullisesti reaktiolämpötila on 80 - 95 °C. Normaalipaineella tarkoitetaan normaalia ilmakehän painetta. 35

Lyhyt reaktioaika 0,5 - 4 h on riittävä keksinnön mukaisissa olosuhteissa esteröityneen muurahaishapon muuttamiseksi vapaan muurahaishapon muotoon. Tämä lyhyt reaktioaika on olennainen menetelmän teollisen käyttökelpoisuuden kannalta.

Massaa käsiteltäessä keksinnön mukainen menetelmä suoritetaan käytännössä edullisesti siten, että esikäsitelyvaiheen jälkeen, jossa vapaan muurahaishapon pitoisuus on säädetty alueelle 3 - 20 %, käsiteltävän materiaalin lämpötila nostetaan edellä mainitulle alueelle (alle 100 °C) . Reaktioseoksen annetaan olla tässä lämpötilassa vaa-
ditun reaktioajan eli 0,5 - 4 h. Tällöin vapaa muurahaishappo katalysoi selluloosaformiaatin hydrolyysiä selluloosaksi ja vapaaksi muurahaishapoksi, jolloin käsiteltävän materiaalin sisältämä selluloosaformiaatti saadaan kokonaan tai lähes kokonaan poistetuksi käsiteltävästä materiaalista. Esikäsitelyvaihe ja sitoutuneen muurahaishapon poisto suoritetaan yleisesti käytetyn monivaiheisen massan pesun yhteyteen sovitettuna.

Vastaavasti voidaan ligniinistä tai ligniinipitoisesta materiaalista vapauttaa esteröitynyt muurahaishappo.

Keksinnön mukainen menetelmä sisältää yleensä lisäksi vielä jälkikäsitelyvaiheen, jossa reaktioliuokseen vapautunut muurahaishappo poistetaan massasta vesipesulla (tyypillisesti 30 - 70 °C:ssa). Saatu muurahaishappo johdetaan sen jälkeen regenerointiin ja käytettäväksi uudelleen.

Keksinnön mukaisella menetelmällä kemiallisesti sitoutunut muurahaishappo saadaan poistetuksi prosessitek-
nisesti erittäin yksinkertaisella tavalla tarvitsematta käyttää korkeita yli 100 °C lämpötiloja ja monimutkaisia painelaitteistoja. Menetelmän energiankulutus on alhainen, ja kuidun laatuun ei vaikuteta heikentävästi.

Seuraavat esimerkit kuvaavat keksinnön mukaista menetelmää.

Esimerkki 1.

Väkevässä (85-%) muurahaishapossa valmistetusta ruokohelpimassasta poistettiin ensin osa vapaasta muurahaishaposta vesipesulla n. 35 °C:ssa siten, että massa sisälsi vapaata muurahaishappoa 3,5 %. Kemiallisesti sitoutuneen muurahaishapon poistamiseksi massan (sakeus 10 %) lämpötila nostettiin 95 °C:seen, jossa massaa pidettiin normaalipaineessa 30 min, 1 h, 2 h ja 4 h. Massoista analysoitiin sitoutuneen muurahaishapon määrä määrittämällä kokonaismuurahaishapon ja vapaan muurahaishapon erotus korkean erotuskyvyn nestekromatografialla (ioniekskluusio). Koesarjan tulokset on esitetty taulukossa 1.

Esimerkit 2 ja 3.

Saman massaerän massasta poistettiin osa vapaasta muurahaishaposta niin, että massa sisälsi vapaata happoa 8,6 %. Sitoutuneen hapon poistamiseksi 10 %:n sakeudessa massan lämpötila kohotettiin 80 °C:seen ja vastaavasti 95 °C:seen normaalipaineessa. Massoista analysoitiin sitoutuneen muurahaishapon määrä samalla tavalla kuin esimerkeissä 1. Tulokset on esitetty taulukossa 1.

Esimerkit 4 ja 5 (vertailuesimerkkejä).

Suoritettiin sama koe samalla massalla ja samoissa koe-olosuhteissa kuin edellä, paitsi että vapaan muurahaishapon pitoisuus reaktioseoksessa oli ainoastaan 0,4 %. Lämpötilat olivat samat kuin esimerkeissä 1 - 3 eli 80 ja 95 °C. Tulokset on esitetty taulukossa 1.

Taulukko 1. Sitoutuneen hapon poisto

Esimerkki nro	Koeolosuhteet		Sitoutunut muurahaishappo (%) eri ajan hetkillä				
	Happo	Lämpötila	0 min	0,5 h	1 h	2h	4 h
1	3,5 %	95°C	4,475	1,998	1,890	1,183	0,338
2	8,6 %	80°C	4,475	1,803	1,040		0,0
3	8,6 %	95°C	4,475	1,587		0,305	0,0
4	0,4 %	80°C	4,475	3,844	3,380	2,934	
5	0,4 %	95°C	4,475	3,334	3,181	2,866	

Tuloksista havaitaan, että keksinnön mukaisella menetelmällä sitoutuneen muurahaishapon määrää saadaan vähennetyksi hyväksyttävälle tasolle teollisissa prosesseissa käyttökelpoisessa ajassa. Kahden tunnin kuluessa sitoutuneen muurahaishapon määrä saadaan vähennetyksi lähelle 1 %:a tai sen alle ja 4 tunnin kuluessa sitoutunut muurahaishappo saadaan kokonaan tai lähes kokonaan poistetuksi. Vertailuesimerkeistä 4 ja 5 puolestaan ilmenee, että liian alhaisilla vapaan muurahaishapon määrillä ei päästä vielä 2 tunnin kuluessa hyväksyttävälle tasolle.

Yllä esillä olevaa keksintöä on kuvattu esimerkinomaisten suoritusmuotojen avulla. Keksintöön voidaan luonnollisesti tehdä muutoksia poikkeamatta kuitenkaan oheisten patenttivaatimusten määrittelemästä suojapiiristä.

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä kemiallisesti sitoutuneen muurahaishapon poistamiseksi sitä sisältävästä materiaalista vapaan muurahaishapon läsnäollessa, jolloin käsiteltävästä materiaalista poistetaan ensin osa vapaasta muurahaishaposta vesipesulla vapaan muurahaishapon pitoisuuden säätämiseksi alueelle 3 - 20 %, t u n n e t t u siitä, että kemiallisesti sitoutuneen muurahaishapon annetaan reagoida vapaaksi muurahaishapoksi normaalipaineessa 50 - 95 °C:n lämpötilassa vapaan muurahaishapon lähtöpitoisuuden ollessa 3 - 20 % ja reaktioajan ollessa 0,5 - 4 h, jolloin vapaa muurahaishappo katalysoi sitoutuneen muurahaishapon muuttumista vapaaksi muurahaishapoksi.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että reaktiolämpötila on 80 - 95 °C.

3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että vapaan muurahaishapon lähtöpitoisuus on 5 - 15 %.

4. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että menetelmä sisältää lisäksi jälkikäsitteilyvaiheen, jossa vapautunut muurahaishappo poistetaan käsiteltävästä materiaalista vesipesulla.

5. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että käsiteltävä materiaali on muurahaishappopohjaisesta sellunkeittoprosessista saatu selluloosa- ja/tai ligniinipitoinen materiaali.

Patentkrav

1. Förfarande för avlägsnande av kemiskt bunden myrsyra ur material innehållande densamma i närvaro av fri
5 myrsyra, varvid ur materialet som skall behandlas först avlägsnas en del av den fria myrsyran genom tvättning med vatten för reglerande av halten av den fria myrsyran till ett område av 3 - 20 %, k ä n n e t e c k n a t därav, att den kemiskt bundna myrsyran reageras till fri myrsyra
10 under normaltryck vid en temperatur av 50 - 95 °C, medan utgångshalten av den fria myrsyran är 3 - 20 % och reaktionstiden är 0,5 - 4 h, varvid den fria myrsyran katalyserar omvandling av den bundna myrsyran till fri myrsyra.

15 2. Förfarande enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att reaktionstemperaturen är 80 - 95 °C.

3. Förfarande enligt patentkrav 1 eller 2, k ä n n e t e c k n a t därav, att utgångshalten av den fria
20 myrsyran är 5 - 15 %.

4. Förfarande enligt något av de föregående patentkraven, k ä n n e t e c k n a t därav, att förfarandet ytterligare innehåller ett efterbehandlingssteg, där den frigjorda myrsyran avlägsnas från materialet som skall
25 behandlas genom tvättning med vatten.

5. Förfarande enligt något av de föregående patentkraven, k ä n n e t e c k n a t därav, att materialet som skall behandlas är cellulosa- och/eller ligninhaltigt material som erhållits från en myrsyrabaserad cellulosakokprocess.
30