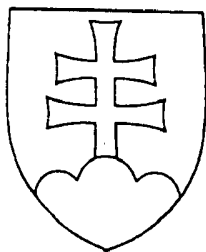


SLOVENSKÁ
REPUBLIKA

(19)



ÚRAD
PRIEMYSELNÉHO
VLASTNÍCTVA

**ZVEREJNENÁ PRIHLÁŠKA
VYNÁLEZU**

(21) 704-93

(13) A3

5(51) D 21 C 9/16

(22) 02.07.93

(32) 06.07.92

(31) 908083

(33) BE

(40) 09.02.94

(71) SOLVAY INTEROX (Société Anonyme), Bruxelles, BE;

(72) WALSH Patricia B., Kingwood, Texas, US;

(54) Spôsob delignifikácie chemickej papieroviny

- (57) Spôsob delignifikácie chemickej papieroviny, pri ktorom sa na nabielenú buničinu pochádzajúcu z operácie varenia pôsobí vodným roztokom organickej peroxykyseliny, ktorej obsah peroxidu vodíka nepresahuje 20 % hmot. peroxykyseliny.

Spôsob delignifikácie chemickej papieroviny

Oblasť techniky

Vynález sa týka spôsobu delignifikácie chemickej papieroviny.

Doterajší stav techniky

Je známe spracovávať nebielené chemické buničiny, získané varením celulóзовých surovín v prítomnosti chemických činidiel, sledom delignifikačných a bieliacich operácií s použitím chemických oxidačných činidiel. Prvý stupeň klasického postupu bielenia chemickej buničiny má za účel dokončiť delignifikáciu nebielenej buničiny v stave, v akom sa nachádza po operácii varenia. Tento prvý delignifikačný stupeň sa tradične vykonáva tak, že na nebielenú buničinu pôsobí sa chlór v kyslom prostredí alebo kombináciou chlór - oxid chloričitý, v zmesi alebo postupne, tak, aby sa vyvolala reakcia so zvyškovým lignínom v buničine za vzniku chlórovaných lignínov, ktoré je možné z buničiny extrahovať v nasledujúcom stupni solubilizáciou týchto chlórovaných lignínov v alkalickom prostredí.

Z rôznych dôvodov sa v niektorých situáciách ukazuje žiadúce umožniť nahradenie tohto prvého delignifikačného stupňa operáciou, ktorá nevyžaduje chlórované činidlo.

Bolo už navrhnuté spracovávať sulfátovú buničinu v prvom stupni kyslíkom a v nasledujúcom stupni peroctovou kyselinou pri 70 °C v prítomnosti dietyléntriámín-pentaoctovej kyseliny (DTPA; japonská patentová prihláška JP-55/94811 na meno Mitsubishi Gas Chemical). V tomto známom postupe zabraňuje prítomnosť stabilizujúca DTPA významnú degradáciu reťazcov celulózy. Ochranný účinok stabilizátora však nedosahuje dostatočnú úroveň, nutnú pre výrobu buničín vysokej kvality.

Bolo rovnako navrhnuté spracovávať chemické buničiny v prvom stupni peroctovou kyselinou pri teplotách vyšších ako 50 °C a hodnotách pH v rozmedzí 3 až 9 (Bailey C.W. a Dence C.W., "Peroxyacetic Acid Bleaching of Chemical Pulps", Tappi, január 1966, zv. 49, č. 1, str. 9 až 15). V tomto známom postupe sa však ukazuje, že pôsobením peroctovej kyseliny vznikajú buničiny s viskozitou a mechanickými vlastnosťami menej priaznivými ako majú buničiny delignifikované tradičnou operáciou s chlóróm v kyslom prostredí, v dôsledku nižšej selektivity delignifikácie, ktorá sa prejavuje výraznejším napadnutím reťazcov celulózy.

Podstata vynálezu

Nevýhody uvedených spôsobov sa snaží odstrániť tento vynález pomocou spôsobu, uskutočňujúceho účinnú delignifikáciu nebielenej chemickej buničiny, ktorý umožňuje získať buničiny s vysokými charakteristikami v širokom rozmedzí teploty. Okrem toho má ďalšiu výhodu vylúčenie chlórovaných činidiel.

Za týmto účelom spočíva vynález v spôsobe delignifikácie chemickej buničiny pomocou organickej peroxykyseliny, pri ktorom sa na nebielenú buničinu, pochádzajúcu z operácie varenia, pôsobí vodným roztokom tejto organickej peroxykyseliny, ktorej obsah peroxidu vodíka nepresahuje 20 % hmotnostných peroxykyseliny, prítomnej v roztoku.

Podľa vynálezu sa chemickou buničinou rozumejú buničiny, ktoré boli podrobené delignifikačnému spracovaniu v prítomnosti chemických činidiel ako je sulfid sodíka v alkalickom prostredí (sulfátové varenie), oxid siričitý alebo kovová soľ kyseliny siričitej v kyslom prostredí (sulfitové alebo bisulfitové varenie). Podľa vynálezu sa chemickou buničinou rovnako rozumejú buničiny, nazývané v literatúre "semichemické", napríklad také, kde varenie sa uskutočnilo pomocou soli kyseliny siričitej v neutrálnom prostredí (neutrálne sulfitové varenie, varenie NSSC), ako i buničiny, získané postupmi s použitím rozpúšťadiel, ako sú buničiny Organosolv, Alcell^(R), Organocell^(R) a Asam,

opísané v Ullmann s Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5. vyd. zv. A18, 1991, str. 568 a 569.

Vynález sa vzťahuje najmä na buničiny, ktoré boli podrobené sulfátovému vareniu. Na uskutočnenie vynálezu vyhovujú všetky typy dreva, používané na výrobu chemickej buničiny, najmä typy, používne na sulfátové buničiny, t.j. ihličnaté drevá, ako sú napríklad rôzne druhy borovic a jedlí, a listnaté drevá, ako je napríklad buk, dub, eukalyptus a hrab.

Organická peroxykyselina podľa vynálezu je volená z permravčej kyseliny a alifatických karboxylových peroxykyselín s jednou perkarboxylovou skupinou a lineárnym alebo vetveným nasýteným alkylovým reťazcom s menej ako 11 atómami uhlíka. Výhodné sú alifatické karboxylové peroxykyseliny s lineárnym nasýteným alkylovým reťazcom s menej ako 6 atómami uhlíka. Príkladmi takých peroxykyselín sú peroctová kyselina, perpropánová kyselina, n-perbutánová kyselina a n-perpentánová kyselina. Zvlášť výhodná je peroctová kyselina pre svoju účinnosť a relatívnu jednoduchosť prípravy.

V jednom z variantov spôsobu podľa vynálezu je organická peroxykyselina volená z karboxylových diperoxykyselín, obsahujúcich lineárny alebo vetvený alkylový reťazec s menej ako 16 atómami uhlíka a dvoma perkarboxylovými skupinami, substituovanými na dvoch atómoch uhlíka, ležiacich navzájom v polohe alfa-omega. Príkladmi takých peroxykyselín sú 1,6-diperoxyhexándiová kyselina, 1,8-diperoxyoktándiová kyselina, 1,10-diperoxydekándiová kyselina a 1,12-diperoxydodekándiová kyselina.

V ďalšom variante spôsobu podľa vynálezu je organická peroxykyselina volená z aromatických peroxykyselín, obsahujúcich aspoň jednu perkarboxylovú skupinu na benzénové jadro. Výhodne sa volia aromatické peroxykyseliny, ktoré obsahujú len jednu perkarboxylovú skupinu na benzénové jadro. Príkladom takej kyseliny je peroxybenzoová kyselina.

Ďalší variant spôsobu podľa vynálezu spočíva vo voľbe organickej peroxykyseliny, substituovanej jedným alebo niekoľkými atómami halogénu alebo akýmkoľvek iným organickým funkčným substituentom. Akýmkoľvek iným organickým funkčným substituentom sa rozumie funkčná skupina, ako je skupina karbonylová (ketón, aldehyd alebo karboxylová kyselina), alkoholická, skupiny obsahujúce dusík, ako je skupina nitrilová, nitro, aminická a amidická, alebo skupiny obsahujúce síru, ako sú skupiny sulfo a merkapto.

Peroxykyselina sa môže rovnako použiť vo forme vodného roztoku peroxykyseliny alebo vo forme jej amónnej soli, soli s alkalickým kovom alebo kovom alkalických zemín.

Podľa vynálezu má vodný roztok peroxykyseliny hmotnostný obsah peroxidu vodíka neprevyšujúci 20 % hmotnosti peroxykyseliny. Výhodne hmotnosť peroxidu vodíka vo vodnom roztoku peroxykyseliny nepresahuje 8 % a prednostne 6 % hmotnosti organickej peroxykyseliny.

Vodný roztok organickej peroxykyseliny, obsahujúci len malé množstvo peroxidu vodíka, podľa vynálezu môže byť pripravený akoukoľvek metódou, vedúcou k získaniu vodného roztoku organickej peroxykyseliny, ktorého obsah peroxidu vodíka nepresahuje 20 % hmotnosti peroxykyseliny.

Podľa jedného variantu vynálezu, ktorý je výhodný, sa vodný roztok peroxykyseliny pripravuje čistením vodného roztoku tejto peroxykyseliny, obsahujúceho peroxid vodíka v pomere väčšom ako 20 % hmotnosti peroxykyseliny, ako sú roztoky získané reakciou do chemickej rovnováhy medzi vodným roztokom peroxidu vodíka a vodným roztokom organickej kyseliny, zodpovedajúci peroxykyseline, v prítomnosti malého množstva katalyzátora, napríklad silnej anorganickej kyseliny. Zvlášť výhodný variant spočíva v uskutočňovaní čistenia roztoku peroxykyseliny destiláciou. Ak sa získaný prečistený roztok peroxykyseliny

neskladuje pri nízkej teplote, doporučuje sa ho použiť bezprostredne pri spôsobe podľa vynálezu, nakoľko inak by sa v ňom mohli znovu objaviť podstatné množstvá peroxidu vodíka v dôsledku návratu zlúčenín prítomných v roztoku k chemickej rovnováhe.

Spracovanie podľa vynálezu je možné uskutočňovať v akomkoľvek zariadení, vhodnom na spracovanie buničiny neutrálnymi alebo kyslými činidlami. Zvlášť dobre sa na uskutočnenie vynálezu hodí kaďa na nebielenú buničinu, prítomná vo všetkých zariadeniach na bielenie a slúžiaca ako tlmiaci rezervoár medzi jednotkou varenia dreva a jednotkou bielenia buničiny. Buničinu je tak možné v nej spracovávať počas skladovania bez nutnosti inštalácie nákladného zariadenia. Inou možnosťou je skladovanie buničiny počas príslušnej doby v holandri, tzv. "steep bleaching". Výhodou tejto metódy je, že nevyžaduje veľkú kaďu pre dlhšie časy reakcie.

Spracovanie organickou peroxykyselinou sa obyčajne vykonáva pri teplote aspoň 25 °C a výhodne aspoň 50 °C. Obyčajne však táto teplota neprekračuje 98 °C, výhodne 95 °C. Najčastejšie sa spracovanie organickou peroxykyselinou uskutočňuje pri atmosferickom tlaku. Dĺžka tohto spracovania závisí na teplote a druhu dreva, použitého na prípravu buničiny, rovnako ako na účinnosti predchádzajúceho varenia. Obyčajne vyhovujú časy aspoň 15 minút. Dobre vyhovujú časy aspoň okolo 45 minút. Vo väčšine prípadov čas spracovania neprekračuje 360 minút, ale napríklad pri bielení v holandri vyhovujú i časy, idúce až do 5 dní.

Konzistencia v stupni spracovania organickou peroxykyselinou sa obyčajne volí rovná alebo vyššia ako 1 % a najčastejšie aspoň 10 % sušiny. Táto konzistencia však obyčajne nepresahuje 40 %.

Množstvo organickej peroxykyseliny, použitej pri spôsobe podľa vynálezu, sa volí v závislosti na obsahu zvyškového lignínu v buničine, rovnako ako na priemernej dobe spracovania. Obyčajne dobre vyhovuje množstvo aspoň 5 %, výhodne aspoň 1 % hmotnostné

peroxykyseliny, vzťahujúce sa na sušinu buničiny. Najčastejšie sa používa množstvo peroxykyseliny, nepresahujúce 10 %, výhodne 5 % hmotnostných, vzťahujúce sa na sušinu buničiny.

Môže byť rovnako zaujímavé zaradiť pred spracovanie organickou peroxykyselinou stupeň predbežnej dekontaminácie pomocou kyslého vodného roztoku. Účelom tohto stupňa je extrahovať z buničiny nečistoty, prítomné vo forme kovových iónov, ktorých prítomnosť poškodzuje priebeh operácií bielenia alebo delignifikácie. Vyhovuje akákoľvek anorganická alebo organická kyselina, použitá vo vodnom roztoku, samotná alebo v zmesi.

Dobre vyhovujú silné anorganické kyseliny, ako je napríklad kyselina sírová alebo kyselina chlorovodíková. Zvlášť výhodná je kyselina sírová.

Je výhodné, ak sa uskutočňuje predbežná dekontaminácia kyselinou navyše v prítomnosti komplexotvorného činidla pre kovové ióny. Na tento účel dobre vyhovujú zmesi vyššie uvedených silných anorganických kyselín s organickými kyselinami zo skupiny aminopolykarboxylových alebo aminopolyfosfónových kyselín alebo ich solí s alkalickými kovmi. Príkladmi vhodných aminopolykarboxylových kyselín sú dietyléntriámínpentaoctová kyselina, etyléndiamíntetraoctová kyselina, cyklohexándiamíntetraoctová kyselina a nitrilotrioctová kyselina. Výhodná je dietyléntriámínpentaoctová kyselina (DTPA). Príkladmi aminopolyfosfónových kyselín sú dietyléntriámínpenta(metylénfosfónová) kyselina (DTMPA), etyléndiamíntetra(metylénfosfónová) kyselina, cyklohexándiamíntetra(metylénfosfónová) kyselina (CDTMPA) a nitrilotri(metylénfosfónová) kyselina. Výhodná je DTMPA. Použitie množstvo komplexotvorného činidla závisí na účinnosti zvoleného komplexotvorného činidla a na obsahu kovu v spracovávanej buničine. V praxi sa obyčajne používa aspoň 0,01 % a najčastejšie aspoň 0,05 % hmotnostného komplexotvorného činidla, vzťahujúce sa na sušinu buničiny. Jeho množstvo obyčajne nepresahuje 1 % hmotnosti a najčastejšie 0,25 % hmotnostného

komplexotvorného činidla, vzťahujúce sa na sušinu buničiny.

Podmienky vykonávania predbežnej dekontaminácie nie sú kritické. Je potrebné ich stanovovať v každom konkrétnom prípade v závislosti na type papieroviny a zariadenia, v ktorom sa vykonáva spracovávanie. Obyčajne je vhodné voliť kyselinu a použité množstvo tak, aby sa dosiahlo pH nižšie ako 7, napríklad aspoň asi 1 až najviac asi 6,5. Zvlášť výhodné je pH asi 2,0 až asi 5,0. Teplota a tlak nie sú kritické, obyčajne dobre vyhovuje teplota miestnosti a atmosferický tlak. Čas dekontaminácie sa môže pohybovať v širokých medziach podľa typu použitého zariadenia, voľby kyseliny, teploty a tlaku, napríklad od 15 min do niekoľko hodín.

Predbežnú dekontamináciu je možné rovnako nahradiť zahrnutím jedného alebo niekoľkých komplexotvorných činidiel pre kovové ióny do samotného stupňa delignifikácie peroxykyselinou. Také činidlá sa volia z činidiel, opísaných vyššie pre stupne predbežnej dekontaminácie. Ďalšia možnosť je kombinácia predbežnej dekontaminácie so zahrnutím jedného alebo niekoľkých komplexotvorných činidiel do samotného stupňa delignifikácie.

V ďalšom variante spôsobu podľa vynálezu je možné, ak sa požaduje dosiahnutie vysokej úrovne biely, zaradiť za spracovanie kyselinou sled dodatočných bieliacich operácií s použitím chlórovaných činidiel alebo bez nich. Ako príklady takých stupňov je možné uviesť: stupne s plynným kyslíkom alebo ozónom, stupne s alkalickým peroxidom vodíka v prítomnosti alebo neprítomnosti plynného kyslíka, stupne s oxidom chloričitým alebo chlórnanom sodným, alkalické extrakcie lúhom sodným.

Príklady uskutočnenia vynálezu

Vynález je vysvetlený v súvislosti s ďalej uvedenými príkladmi, ktoré však neobmedzujú jeho rozsah.

Merania v príkladoch sa vykonávali v súlade s týmito

normami:

- bielosť: Tappi Methods T218, OM83 a T525, OM86
- index kappa: Tappi Method T236, CM85
- viskozita: Tappi Method T230, OM89

Príklady 1R až 3R (nie podľa vynálezu)

Účinok delignifikácie peroctovou kyselinou sa skúmal na sulfátovej buničine z listnatého dreva (počiatočná bielosť 28,7 °ISO, index kappa 16,7 a viskozita 27,1 mPas) pomocou sledu dvoch stupňov: peroctová kyselina (Paa) - extrakcia lúhom sodným. Extrakcia lúhom sodným sa realizovala za konštantných podmienok teploty (77 °C), času (45 min) a konzistencie (10 % hmotnostných sušiny). Stupeň s peroctovou kyselinou sa realizoval za rôznych podmienok teploty meniacej sa od 71 °C do 93 °C za konštantných ostatných podmienok: čas 180 min, množstvo peroctovej kyseliny 3 % hmotnostné, vzťahujúce sa na sušinu, a konzistencia 10 % sušiny.

Použitá peroctová kyselina bola vo vodnom roztoku, obsahujúcom 12,4 % hmotnostných peroctovej kyseliny, 15,7 % peroxidu vodíka, 29,6 % octovej kyseliny a 0,8 % kyseliny sírovej.

Výsledky sú uvedené v tabuľke:

príklad	1R	2R	3R
teplota stupňa Paa °C	71	82	93
pH stupňa Paa - počiatočné	4,1	4,1	4,1
konečné	4,0	4,0	4,0
konečný index kappa	9,4	8,7	8,5
viskozita mPas	13,0	6,5	2,8

Príklady 4 až 6 (podľa vynálezu)

Opakovali sa príklady 1R až 3R, avšak vodný roztok peroctovej kyseliny bol nahradený destilovaným roztokom peroctovej kyseliny, obsahujúcim 27,2 % hmotnostných peroctovej kyseliny, 1,97 % hmotnostných peroxidu vodíka, 9,6 % hmotnostných octovej kyseliny a menej ako 0,1 % hmotnostných kyseliny sírovej.

Výsledky sú uvedené v tabuľke:

<u>príklad</u>	<u>1R</u>	<u>2R</u>	<u>3R</u>
teplota stupňa Paa °C	71	82	93
pH stupňa Paa - počiatočné	5,3	5,3	5,3
konečné	4,5	4,5	4,5
konečný index kappa	7,4	7,5	8,0
viskozita mPas	16,1	13,8	11,8

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Spôsob delignifikácie chemickej papieroviny pomocou organickej peroxykyseliny, pri ktorom sa na nebielenú buničinu, pochádzajúcu z operácie varenia, pôsobí vodným roztokom tejto organickej peroxykyseliny, vyznačujúci sa tým, že vodný roztok peroxykyseliny má hmotnostný obsah peroxidu vodíka, nepresahujúci 20 % hmotnosti peroxykyseliny.

2. Spôsob podľa nároku 1, vyznačujúci sa tým, že hmotnostný obsah peroxidu vodíka nepresahuje 8 % hmotnosti peroxykyseliny.

3. Spôsob podľa nároku 1 alebo 2, vyznačujúci sa tým, že organická peroxykyselina sa pred použitím čistí destiláciou.

4. Spôsob podľa ktoréhokoľvek z nárokov 1 až 3, vyznačujúci sa tým, že organická peroxykyselina sa volí z permravčej kyseliny a alifatických karboxylových peroxykyselín, obsahujúcich len perkaboxylovú skupinu a nasýtený lineárny alebo vetvený alkylový reťazec s menej ako 11 atómami uhlíka.

5. Spôsob podľa ktoréhokoľvek z nárokov 1 až 4, vyznačujúci sa tým, že organická peroxykyselina sa volí z karboxylových diperoxykyselín, obsahujúcich lineárny alebo vetvený alkylový reťazec s menej ako 16 atómami uhlíka a dve perkaboxylové skupiny, substiuované na atónoch uhlíka, umiestnených navzájom v polohách alfa-omega.

6. Spôsob podľa ktoréhokoľvek z nárokov 1 až 4, vyznačujúci sa tým, že organická peroxykyselina sa volí z aromatických peroxykyselín, obsahujúcich jednu perkaboxylovú skupinu na benzénové jadro.

7. Spôsob podľa ktoréhokoľvek z nárokov 1 až 6, vyznačujúci sa tým, že pred spracovanie organickou peroxykyselinou sa zaradí stupeň predbežnej dekontaminácie pomocou kyslého vodného roztoku.

8. Spôsob podľa nároku 7, vyznačujúci sa tým, že kyslý vodný roztok obsahuje aspoň jedno komplexotvorné činidlo pre kovové ióny.

9. Spôsob podľa ktoréhokoľvek z nárokov 1 až 8, vyznačujúci sa tým, že do pôsobenia peroxykyselinou sa zahrnie komplexotvorné činidlo pre kovové ióny.

10. Použitie spôsobu podľa ktoréhokoľvek z nárokov 1 až 9 na delignifikáciu sulfátových buničín.