



(12) PATENT

(19) NO

(11) 334374

(13) B1

NORGE

(51) Int Cl.

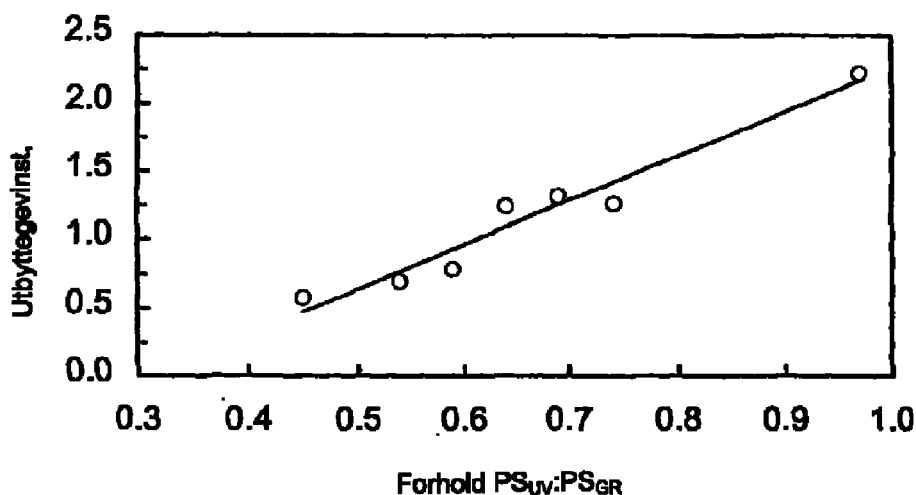
D21C 11/00 (2006.01)

D21C 11/04 (2006.01)

Patentstyret

(21)	Søknadsnr	20033200	(86)	Int.inng.dag og søknadsnr	2002.01.23 PCT/CA2002/00078
(22)	Inng.dag	2003.07.15	(85)	Videreføringsdag	2003.07.15
(24)	Løpedag	2002.01.23	(30)	Prioritet	2001.01.24, US, 263519
(41)	Alm.tilgj	2003.07.15			
(45)	Meddelt	2014.02.17			
(73)	Innehaver	FPInnovations, 570, Boulevard St Jean, CA-QCHR9R3J9 POINTE CLAIRE, Canada			
(72)	Oppfinner	Ronald Peter van Heek, 2033 East Bittner Road, Prince George, BC V2N 6T3, Canada Gilles Marcel Dorris, 206 Byron, Vimont, Laval, QC H7K 1R5, Canada Victor Charles Uloth, 3940 Naismith Crescent, Prince George, BC V2N 5Y6, Canada Natalie Page, 2313 boulevard des Oiseaux, Laval, QC H7L 6A7, Canada Thomas Qiuxiong Hu, 8323 Fremlin Street, CA-BCV6R3X1 VANCOUVER, Canada Denys F Leclerc, #1-3586 Rainier Place, CA-BCV5S4T3 VANCOUVER, Canada			
(74)	Fullmektig	Zacco Norway AS, Postboks 2003 Vika, 0125 OSLO, Norge			
(54)	Benevnelse	Forbedret kraftmasseutbytte ved varmebehandling av polysulfidvæsker generert ved oksydasjon			
(56)	Anførte publikasjoner	WO 9742372 A1 US 5082526 A US 4024229 A			
(57)	Sammendrag				

Oksydert hvitlut varmebehandles for å øke konsentrasjonen av PS_{uv} målt ved 285 eller 286 nm eller PS_{vis} målt ved 416 nm og PS_{uv}:PS_{gr} eller PS_{vis}:PS_{gr} forholdet, hvorved innholdet av aktivt polysulfid i det totale polysulfid øker idet det aktive polysulfid kan benyttes for å øke masseutbyttet ved Kraft koking.



TEKNISK OMRÅDE

Foreliggende oppfinnelse angår en forbedring i en hvilken som helst prosess som generer polysulfid ved oksydasjon av hvitlut; oppfinnelsen angår også en fremgangsmåte
5 for å øke utbyttet av masse ved Kraft koking med en oksydert hvitlut.

KJENT TEKNIKK

I Kraft kokeoperasjoner der målet er å fjerne lignin mens man opprettholder karbohydra-
10 ratene, øker utbyttene ved å minimalisere karbohydrat (det vil si cellulose- og hemicel-
lulose)nedbrytning. Denne nedbrytning opptrer under "avskallings"reaksjonen der suk-
kerenheter sekvensielt fjernes fra den reduserte endegruppe av polysakkaridkjedene. En
måte å forhindre denne reaksjon på er å konvertere aldehydgruppene i trepolysakkaride-
ne til en form som er relativt inert overfor ytterligere "avskalling". Denne konvertering
15 oppnås ved enten oksydering av aldehydet til den tilsvarende karboksylsyre (Alfredsson
et al., 1963), (Holton, 1977) eller alternativt å redusere aldehydet til den tilsvarende
alkoholform (Hartler, 1959), (Pettersson et al., 1961). De to metoder som anvendes i
masse- og papirindustrien involverer oksydasjonsprosessen og anvender antrakinon
(Holton, 1977), eller polysulfid (Clayton et al., 1967), (Landmark et al., 1965), (Sanyer
20 et al., 1964), (Teder, 1969) eller begge, som oksydasjonsmiddel. Antrakinon er et katal-
ystisk additiv mens polysulfid genereres fra hvitlut ved oksydasjon av natriumsulfid i
en eller flere prosesser (Dorris, 1992), (Smith et al., 1977).

WO 97/42372 beskriver en fremgangsmåte for fremstilling av en oksidert hvitlut inne-
25 holdende polysulfid for anvendelse i papirfremstillingsprosesser.

US 4024229 beskriver oksidasjon av hvitlut med luft eller oksygen i nærvær av aktivert
karbon som katalysator.

30 BESKRIVELSE AV OPPFINNELSEN

Foreliggende oppfinnelse søker å øke konsentrasjonen av PS_{UV} målt ved 285 eller 286
nm eller PS_{VIS} målt ved 416 nm samt forholdet $PS_{UV}:PS_{GR}$ eller $PS_{VIS}:PS_{GR}$ for polysul-
fidvæsker som genereres ved oksydasjonen av hvitlut uten vesentlig tap av polysulfid-
35 charge.

Foreliggende oppfinnelse søker også å øke utbyttet av masse fra trepartikler ved koking av trepartikler i en polysulfidlut med en høy konsentrasjon av PS_{UV} målt ved 285 eller 286 nm eller PS_{VIS} målt ved 416 nm samt forholdet $PS_{UV}:PS_{GR}$ eller $PS_{VIS}:PS_{GR}$, generert ved oksydasjon av hvitlut.

5

Videre søker oppfinnelsen å øke innholdet av aktivt polysulfid i en polysulfidvæske som genereres ved oksydasjon av hvitlut.

Foreliggende oppfinnelse søker også å øke utbyttet av masse fra trepartikler ved å koke trepartikler i en polysulfidvæske generert ved oksydasjon av hvitlut og som er termisk behandlet.

I henhold til et aspekt ved oppfinnelsen tilveiebringes det en fremgangsmåte som omfatter eksponering av en oksydert hvitlut, fremstilt ved oksydering av en hvitlut med oksygenholdig gass i nærvær av limeslam, mangandioksyd eller begge deler, til en temperatur på 20 til 95 °C og en eksponeringstid på 1 til 72 timer, som er effektiv for å øke konsentrasjonen av aktivt polysulfid PS_{UV} målt ved 285 eller 286 nm eller PS_{VIS} målt ved 416 nm relativt til totalt polysulfid omfattende aktivt polysulfid og inaktivt polysulfid, og forholdet mellom aktivt polysulfid og totalt polysulfid $PS_{UV}:PS_{GR}$ eller $PS_{VIS}:PS_{GR}$ i den oksyderte hvitlut, hvori aktivt polysulfid er polysulfid som oksiderer aldehydgrupper på trepolysakkarider for å inhibere karbohydratnedbrytning under delignifisering av masse, og, eventuelt, delignifisere en masse med den oksyderte hvitlut.

I en utførelsesform tilveiebringes det en fremgangsmåte for å øke utbyttet av masse ved Kraft koking med en hvitlut inneholdende polysulfid som omfatter:

- i) oksydasjon av en hvitlut med oksygenholdig gass i nærvær av limeslam, mangandioksyd eller begge deler for å gi en oksydert hvitlut inneholdende polysulfid,
- 30 ii) oppvarming eller avkjøling hvis nødvendig og så lagring av nevnte oksyderte hvitlut for å øke konsentrasjonen av PS_{UV} målt ved 285 eller 286 nm eller PS_{VIS} målt ved 416 nm og $PS_{UV}:PS_{GR}$ eller $PS_{VIS}:PS_{GR}$ forholdet for polysulfid i den oksyderte hvitlut, og i et efterfølgende trinn:
- iii) delignifisering av massen med den oksyderte hvitlut fra trinn ii).

35

I en ytterligere utførelsesform av oppfinnelsen tilveiebringes det en fremgangsmåte for fremstilling av en oksydert hvitlut inneholdende polysulfid som omfatter:

- i) oksydering av en hvitlut med oksygenholdig gass i nærvær av limeslam, mangandioksyd eller begge deler for å gi en oksydert hvitlut inneholdende polysulfid og med en første PS_{UV} konsentrasjon målt ved 285 eller 286 nm eller PS_{VIS} konsentrasjon målt ved 416 nm eller $PS_{UV}:PS_{GR}$ - eller $PS_{VIS}:PS_{GR}$ forhold, og
- ii) oppvarming eller avkjøling hvis nødvendig og så lagring av nevnte oksyderte hvitlut for å gi en oksydert hvitlut med en andre PS_{UV} konsentrasjon målt ved 285 eller 286 nm eller PS_{VIS} konsentrasjon målt ved 416 nm eller $PS_{UV}:PS_{GR}$ - eller $PS_{VIS}:PS_{GR}$ forhold der den andre konsentrasjon eller forhold er større enn det første forhold.

I nok en utførelsesform av oppfinnelsen tilveiebringes det en fremgangsmåte for å øke utbyttet av masse ved Kraft koking med en hvitlut inneholdende polysulfid som omfatter:

- i) oksydering av en hvitlut for å gi en oksydert hvitlut inneholdende polysulfid,
- ii) oppvarming eller avkjøling hvis nødvendig og så lagring av nevnte oksyderte hvitlut for å øke konsenterasjonen av PS_{UV} målt ved 285 eller 286 nm eller PS_{VIS} målt ved 416 nm og $PS_{UV}:PS_{GR}$ - eller $PS_{VIS}:PS_{GR}$ forholdetr for polysulfid i den oksyderte hvitlut og i et efterfølgende trinn:
- iii) delignifisering av massen med den oksyderte hvitlut fra trinn ii).

I enda en utførelsesform av oppfinnelsen tilveiebringes det en fremgangsmåte for fremstilling av en oksydert hvitlut inneholdende polysulfid som omfatter:

- i) oksydasjon av en hvitlut for å gi en oksydert hvitlut inneholdende polysulfid og med en første PS_{UV} konsentrasjon målt ved 285 eller 286 nm eller PS_{VIS} konsentrasjon målt ved 416 nm eller $PS_{UV}:PS_{GR}$ - eller $PS_{VIS}:PS_{GR}$ forhold, og
 - ii) oppvarming eller avkjøling hvis nødvendig og så lagring av den oksyderte hvitlut for å gi en oksydert hvitlut med en andre PS_{UV} konsentrasjon målt ved 285 eller 286 nm eller PS_{VIS} konsentrasjon målt ved 416 nm, eller $PS_{UV}:PS_{GR}$ - eller $PS_{VIS}:PS_{GR}$ forhold,
- idet den andre konsentrasjon eller forholdet er større enn det første forhold.

Temperaturen kan fortrinnsvis være fra 50 til 90 °C i 1 til 48 timer, helst i 6 til 30 timer og aller helst i 12 til 24 timer.

I en utførelsesform av oppfinnelsen tilveiebringes det en fremgangsmåte for økning av konsentrasjonen av PS_{UV} målt ved 285 eller 286 nm eller PS_{VIS} målt ved 416 nm og $PS_{UV}:PS_{GR}$ - eller $PS_{VIS}:PS_{GR}$ forholdet for en polysulfidvæske generert ved oksydering av hvitlut i nærvær av limeslam, mangandioksyd eller begge deler som omfatter oppvarming eller avkjøling hvis nødvendig og så lagring av polysulfidvæsken ved nevnte temperatur mellom 20 og 95 °C i nevnte tidsrom på 1 til 72 timer, fortrinnsvis ved en temperatur av 50 til 90 °C i 1 til 48 timer.

I en ytterligere utførelsesform av oppfinnelsen tilveiebringes det en fremgangsmåte hvor oksyderingen i trinn i) skjer i nærvær av limeslam og en katalytisk mengde mangandioksyd og inkluderer trinnet:

separering av den oksyderte hvitlut fremstilt i trinn i) fra limeslamet og mangandioksydet før nevnte oppvarming eller avkjøling hvis nødvendig og lagring i trinn ii).

I nok en utførelsesform av oppfinnelsen tilveiebringes det en fremgangsmåte hvor trinn ii) omfatter oppvarming eller avkjøling hvis nødvendig av nevnte oksyderte hvitlut og så lagring av den oksyderte hvitlut ved nevnte temperatur på 20 til 95 °C i nevnte tidsrom på 1 til 72 timer, fortrinnsvis 50 til 90 °C og i et tidsrom på 1 til 48 timer.

I enda en utførelsesform av oppfinnelsen tilveiebringes en fremgangsmåte hvor den før trinn i) omfatter:

kaustifisering av en grønnlut med lime i nærvær av mangandioksyd for å produsere nevnte hvitlut og limeslam inneholdende nevnte mangandioksyd.

I en ytterligere utførelsesform av oppfinnelsen tilveiebringes en fremgangsmåte hvor trinn ii) omfatter oppvarming eller avkjøling hvis nødvendig av den oksyderte hvitlut til nevnte temperatur på 20 til 95 °C og lagring av den oksyderte hvitlut i nevnte tidsrom på 1 til 72 timer, fortrinnsvis 50 til 90 °C og i et tidsrom opp til 1 til 48 timer.

Nok en utførelsesform av oppfinnelsen tilveiebringer en fremgangsmåte hvor den før trinn i) omfatter: kaustifisering av en grønnlut med lime i nærvær av mangandioksyd for å gi nevnte hvitlut og limeslam inneholdende nevnte mangandioksyd.

Videre tilveiebringes det i en ytterligere utførelsesform av oppfinnelsen en fremgangsmåte som omfatter å eksponere oksydert hvitlut til en temperatur effektiv til å øke konsentrasjonen av PS_{UV} målt ved 285 eller 286 nm eller PS_{VIS} målt ved 416 nm og $PS_{UV}:PS_{GR}$ - eller $PS_{VIS}:PS_{GR}$ forholdet for polysulfid i den oksyderte hvitlut.

5

Temperaturen kan fortrinnsvis være fra 50 til 90 °C i 4 til 48 timer.

I enda en utførelsesform av oppfinnelsen tilveiebringes det en fremgangsmåte for å øke konsentrasjonen av PS_{UV} målt ved 285 eller 286 nm eller PS_{VIS} målt ved 416 nm og
 10 $PS_{UV}:PS_{GR}$ - eller $PS_{VIS}:PS_{GR}$ forholdet for en polysulfidvæske som omfatter oppvarming eller avkjøling hvis nødvendig og så lagring av væsken ved nevnte temperatur mellom 20 og 95 °C i nevnte tidsrom på 1 til 72 timer, fortrinnsvis 50 til 90 °C i 1 til 48 timer.

15 I nok en utførelsesform av oppfinnelsen blir det tilveiebrakt en fremgangsmåte hvor trinn ii) omfatter oppvarming eller avkjøling hvis nødvendig og så lagring av den oksyderte hvitlut ved nevnte temperatur på 20 til 95 °C i nevnte tidsrom på 1 til 72 timer, fortrinnsvis 50 til 90 °C i 1 til 48 timer.

20 I en utførelsesform av oppfinnelsen kan oksydasjonen i trinn i) gjennomføres med oksygenholdig gass i nærvær av aktivert karbon som katalysator.

I en ytterligere utførelsesform av oppfinnelsen tilveiebringes en fremgangsmåte hvor trinn ii) kan omfatte oppvarming eller avkjøling hvis nødvendig og så lagring av den
 25 oksyderte hvitlut ved nevnte temperatur på 20 til 95 °C i nevnte tidsrom på 1 til 72 timer, fortrinnsvis 50 til 90 °C i 1 til 48 timer.

Nok en utførelsesform av oppfinnelsen tilveiebringer en fremgangsmåte hvor oksydasjonen i trinn i) gjennomføres med oksygenholdig gass i nærvær av aktivert karbon
 30 som katalysator.

KORT BESKRIVELSE AV FIGURENE

35 Fig. 1 viser grafisk utbyttefordelen ved massedelignifisering med økning i $PS_{UV}:PS_{GR}$ forholdet;

Fig. 2 viser grafisk sammenhengen mellom polysulfiddekomponering og temperatur; og

Fig. 3 og 4 viser sammenheng mellom masseutbytte og permanganattall for polysulfidvæsker ifølge oppfinnelsen ved forskjellige temperaturer; og konvensjonelle hvitluter for forskjellige masser.

Fig. 5 viser sammenhengen mellom lagringstid og temperatur for PS_{uv} innholdet.

5

DETALJERT BESKRIVELSE AV OPPFINNELSEN

i) Oksydert hvitlut

- 10 Den oksyderte hvitlut ifølge oppfinnelsen er en som fremstilles ved oksydering av natriumsulfid i hvitlut til natriumpolysulfid.

Foreliggende oppfinnelse er ikke begrenset til noen spesiell oksydasjonsprosedyre for å produsere polysulfidet eller den okserte hvitlut. Oppfinnelsen gjelder således oksyderte hvitluter hvori oksydasjonen er gjennomført med oksygen eller oksygenholdige gasser som luft, i nærvær av en katalysator som for eksempel våtsikret aktivert karbon i MOXY (varemerke for Mead Corporation) prosessen; kalkslam i PAPRILOX (varemerke for Pulp and Paper Research Institute of Canada) prosessen, kalkslam med tilsatt mangandioksyd; eller med oksygen eller oksygenholdig gass i nærvær av et metalloksyd som oksyder av mangan, jern, kobolt, sink, aluminium, nikkel eller krom, hvilket metalloksyd virker som en katalysator for polysulfiddannelsen.

15
20

En spesielt foretrukken eller fordelaktig oksydert hvitlut for bruk ifølge oppfinnelsen er den som produseres ved oksydasjon av en hvitlut fremstilt ved kaustifisering av grønnlut og inneholdende kalkslam som genereres i kaustifiseringsprosessen.

25

Grønnlut fremstilles fra den smelte som avledes fra svartlut ved kjemisk gjenvinning av en konvensjonell Kraftvæskesyklus. Grønnluten omfatter natriumkarbonat og natriumsulfid og kaustifiseringen involverer tilsetning av lime, kalsiumoksyd, til grønnluten. Limen reagerer med natriumkarbonatet og gir natriumhydroksyd med precipitering av uoppløselig kalsiumkarbonat. De suspenderte faststoffer omfattende kalsiumkarbonat, ikke-omsatt kalsiumoksyd og andre uoppløselige faststoffer som er til stede i massen, angis som limeslam.

30

35 Dette limeslam er således et biprodukt ved hvitlutfremstillingen.

Hvitlutsuspensjonen inneholdende limeslam kan benyttes direkte ved produksjon av den oksyderte hvitlut som skissert i US 5 085 256 hvortil det vises når det gjelder detaljer. Spesielt fordelaktig er det når en katalytisk mengde mangandioksyd settes til hvitlutsuspensjonen for ytterligere å øke oksydasjonen. Egnede katalytiske mengder mangandioksyd ligger mellom 0,1 og 2,0 g/l av en hvitlut.

I et slikt tilfelle inneholder den resulterende, oksyderte hvitlut limeslam og eventuelt tilsatt mangandioksydkatalysator som suspenderte faststoffer.

10 ii) Varmebehandling

Fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen for å øke konsentrasjonen av PS_{UV} målt ved 285 eller 286 nm eller PS_{VIS} målt ved 416 nm og $PS_{UV}:PS_{GR}$ - eller $PS_{VIS}:PS_{GR}$ forholdet for polysulfidvæskene generert ved oksydasjon av hvitlut er en prosess der polysulfidvæsken varmebehandles innen et temperaturområde og i et tidsrom uten vesentlig tap av polysulfidcharge.

En økning av konsentrasjonen av PS_{UV} målt ved 285 eller 286 nm eller PS_{VIS} målt ved 416 nm og $PS_{UV}:PS_{GR}$ - eller $PS_{VIS}:PS_{GR}$ forholdet øker innholdet av aktivt polysulfid i væsken. Den oksyderte hvitlut separeres fra oksydasjonskatalysatoren som limeslam og manganoksyd før varmebehandlingen.

I spesielt fordelaktige utførelsesformer blir væskene som genereres ved oksydasjon av hvitlut i nærvær av MnO_2 , limeslam eller både MnO_2 og limeslam, varmebehandlet ved en temperatur under 95 °C i et tidsrom opp til 72 timer for å øke konsentrasjonen av PS_{UV} målt ved 285 eller 286 nm eller PS_{VIS} målt ved 416 nm og $PS_{UV}:PS_{GR}$ - eller $PS_{VIS}:PS_{GR}$ forholdet.

Temperaturen i polysulfidvæsken for varmebehandlingen kan justeres ved bruk av en varmeveksler. Temperaturen i polysulfidvæsken kan også justeres ved fordampingsavkjøling med en oksygenholdig gass. Vanlig praksis er å fjerne varmen som genereres ved reaksjonene mellom natriumsulfidet og oksygen for å forhindre at temperaturen i den oksyderte væske stiger til eller over væskens kokepunkt (Uloth et al., 1997, Tench et al., 1999). Lagringen kan tilveiebringes ved eksisterende tankanlegg angitt både for væskeklaring og strømningsbuffer eller ved nye tankanlegg. Den tilsiktede lagringstemperatur og lagringstid kan optimaliseres for å sikre den maksimale charge av aktivt polysulfid i polysulfidvæsken til massekokeren.

Varmebehandlingen gjennomføres fortrinnsvis mens man opprettholder den oksyderte væske ved en temperatur på 50 til 90 °C i et tidsrom på 1 til 48 timer.

iii) Polysulfid $PS_{UV}:PS_{GR}$ - eller $PS_{VIS}:PS_{GR}$ forhold

- 5 Polysulfidet kan genereres fra natriumsulfid i en hvitlut ved forskjellige metoder inkludert direktetilsetning av svovel til hvitlut. Imidlertid kan denne metode ikke benyttes industrielt uten en tapping av svovel fra Kraft gjenvinningssyklusen, som er kostbar å tilveiebringe. Det å ha forskjellige metoder for polysulfidgenerering til disposisjon tillater imidlertid sammenligning mellom formen av polysulfid som genereres ved hver av
- 10 de forskjellige metoder. Disse sammenligninger har vist at det er forskjeller i hva som måles som polysulfid når polysulfidvæske genereres ved direktetilsetning av svovel til hvitlut og når den genereres ved oksydasjon av hvitlut.

- Polysulfid kan måles på mange måter men to av de enkleste og mest effektive er måling
- 15 ved gravimetri (PS_{GR}) og ved UV- eller VIS absorpsjon (PS_{UV} eller PS_{VIS}). De to metodene kan benyttes for å gi et $PS_{UV}:PS_{GR}$ eller $PS_{VIS}:PS_{GR}$ forhold. Polysulfid som genereres ved direktesvoveltilsetning har et $PS_{UV}:PS_{GR}$ eller $PS_{VIS}:PS_{GR}$ forhold meget nær 1, men polysulfid som genereres ved oksydasjon av hvitlut har et forhold som varierer avhengig av den måte på hvilken den lages.

- 20 Forskjellen i form av polysulfid i hvitluten forandrer den grad til hvilken masseutbyttet økes ved anvendelse av en gitt polysulfidcharge. Polysulfidvæsker som har et $PS_{UV}:PS_{GR}$ - eller $PS_{VIS}:PS_{GR}$ forhold på 1 gir det fulle utbytte bortsett fra anvendelsen av en gitt polysulfidcharge i Kraft kokeprosessen. I slike polysulfidvæsker kan således
- 25 polysulfidinnholdet anses å være aktivt polysulfid, det vil si polysulfid som oksyderer aldehydgrupper på trepolysakkarider for å inhibere karbohydratnedbrytning under de- lignifisering av masse.

- Oksyderte væsker som har lavere forhold er funnet å gi synkende mengder av forventet
- 30 utbytte (figur 1).

- Desto lavere $PS_{UV}:PS_{GR}$ - eller $PS_{VIS}:PS_{GR}$ forholdet er, desto lavere er innholdet av aktivt polysulfid i polysulfiden i væsken og omvendt, desto høyere er innholdet av inaktivt polysulfid.

Det er derfor ønskelig ved industrielle anvendelser at konsentrasjonen av PS_{UV} målt ved 285 eller 286 nm eller PS_{VIS} målt ved 416 nm og $PS_{UV}:PS_{GR}$ - eller $PS_{VIS}:PS_{GR}$ forholdet i polysulfidvæsken er så høye som mulig eller så nær 1 som mulig.

- 5 Varmebehandlingen ifølge oppfinnelsen resulterer i et visst tap av det totale polysulfid, bestemt både som aktivt og inaktivt. Tapet avhenger av behandlingstemperatur og –tid.

Det vil erkjennes at varmbehandlingsparametrene helst velges for å etablere et tilfredsstillende innhold av aktivt polysulfid for den protektive oksydasjon av karbohydrataldehydgrupper. Derfor er det tilsiktet å oppnå en balanse mellom $PS_{UV}:PS_{GR}$ - eller
 10 $PS_{VIS}:PS_{GR}$ forholdet og den virkelige konsentrasjon av aktivt polysulfid. Et $PS_{UV}:PS_{GR}$ - eller $PS_{VIS}:PS_{GR}$ forhold nær 1 vil ikke være fordelaktig hvis varmebehandlingen har redusert innholdet av totalt polysulfid til et nivå der innholdet av aktivt polysulfid er utilstrekkelig for den protektive oksydasjonsreaksjon.

15

På den annen side vil et lavt $PS_{UV}:PS_{GR}$ - eller $PS_{VIS}:PS_{GR}$ forhold være fordelaktig der det totale polysulfidinnhold forblir høyt slik at forholdet bekrefter et tilstrekkelig innhold av aktivt polysulfid for den protektive oksydasjonsreaksjon.

- 20 Generelt er en konsentrasjon av aktivt polysulfid på minst 4 g/l og fortrinnsvis minst 6 g/l i den oksyderte hvitlut nødvendig for effektiv oksydasjon av karbohydrataldehydgruppene i treflisen.

PS_{UV} kan måles for eksempel ved en bølgelengde på for eksempel 285 nm, 286 nm eller
 25 416 nm.

EKSPERIMENTELT

- Væskene som ble benyttet for å generere resultatene i figur 1 ble oppnådd som følger.
 30 Hvitlut med varierende konsentrasjoner og sammensetninger (800 ml; forvarmet til 70 °C i en mikrobølgeovn) ble bragt til 90 °C (i et oljebad) i en rustfri stålreaktor på 1 l utstyrt med en kondensator (5 °C) og åpninger for tilsetning av gass og MnO_2 og for å trekke av prøver. Under temperaturstigningen ble væsken omrørt mekanisk ved 600 omdreininger per minutt (Eurostar Power Digi- Visc-varemerke) under en nitrogen-
 35 strøm (50 ml/min; 2 µm rustfri stålspreder (Supelco-varemerke)). Impellertypen som ble benyttet var en Rushton skiveturbin med 6 flate blader med diameter 48 mm. Finpulverisert MnO_2 (1 g/l; Brickox 6807-varemerke for Prince Manufacturing Company) ble

satt til reaktoren når væsken nådde 90 °C. PS_{OWL} ble generert ved å boble luft (450 ml/min) inn i væsken ved en konstant omrøringshastighet på 1000 omdreininger per minutt. Genereringen av polysulfid ble overvåket med et UV spektrometer ved 286 nm (HP Vectra QS/165-varemerke: 1 mm veilengde celler; oksygenfri NaOH (1N) benyttet for fortynning og blankprøver). En absorptivitet på 43,48 Lg⁻¹cm⁻¹ ble benyttet for å beregne konsentrasjonen av PS_{UV}. Prøver ble fjernet fra reaktoren ved bruk av en plast-sprøyte, filtrert umiddelbart på en keramisk Büchner trakt og lagret i polyetylenbeholdere under argon før analyse. Den rustfrie stålspreder ble rensset med 3 N HCl før efterfølgende bruk. PS_{GR} chargin som ble benyttet i alle kokeforsøkene var 1,58 % beregnet på tremasse (ovnstørket basis).

PS_{UV} målingen for forholdene som vist i figur 1 ble oppnådd ved 286 nm, en bølgelengde ved hvilken alle polysulfidspesier absorberer med samme absorptivitet. PS målingen kunne imidlertid også foretas ved 416 nm med en tilsvarende sammenheng mellom PS_{UV}:PS_{GR}- eller PS_{VIS}:PS_{GR} forholdet og det utbyttet som finnes.

Figur 2 viser % dekomponering av polysulfid, bestemt ved gravimetri og ved UV spektrofotometri (286 nm) av en typisk væske fremstilt ved katalytisk oksydasjon med mangandioksyd når den oppvarmes 1,8 °C per minutt; dette tilsvarende den konvensjonelle temperaturstigning som benyttes ved Kraft koking i 90 minutter til 170 °C. Det fremgår meget klart av denne figur at ved en temperatur over 100 °C dekomponerer polysulfidet hurtig.

Tilsvarende resultater kan genereres ved bruk av væsker som fremstilles ved oksydasjon av hvitlut med luft i nærvær av en våtsikret aktivert karbonkatalysator. Ved industriell-skala skjer dette i et enkelt oksydasjonstrinn med trykkluft blåst inn i et fastsjikt av sotkatalysator. Smith og Sanders har i US 4 024 229 presentert noen detaljer når det gjelder produksjonen av PTFE-belagt katalysator. Industrielt benytter både MOXY (the Mead Corporation varemerke)- og Chiyoda prosessen karbon som oksydasjonskatalysator. Disse væsker produserer også væsker som har PS_{UV}:PS_{GR} forhold på mindre enn 1 og som kan forbedres ved varmebehandling ifølge oppfinnelsen. Varmebehandlingen øker konsentrasjonen av PS_{UV} målt ved 285 eller 286 nm eller PS_{VIS} målt ved 416 nm og PS_{UV}:PS_{GR} eller PS_{VIS}:PS_{GR} forholdet for disse væsker og derfor fiberutbyttet ved å benytte dem for massekoking.

EKSEMPLER

EKSEMPEL 1

- 5 Oksydert hvitlut ble fremstilt ved kaustifisering av 0,75 l grønnlut med 45 g gjenlesket lime, ympet med 0,6 MnO₂. Manganinnholdet i klaret grønnlutprøver er karakteristisk 0,3 til 6,0 mg/l. Mengden mangan som ble tilsatt i MnO₂ i dette eksempel, 504 mg/l, er omtrent hundre ganger det som vanligvis finnes i grønnlut. Etter 100 minutters kaustifisering ved 90 °C ble oksygen spredd inn i den kaustifiserte slurry i en mengde av 0,1
- 10 l/minutt i 30 minutter. Etter osydasjon ble det resulterende CaCO₃ limeslam med tilsatt MnO₂ separert fra den oksyderte hvitlut. Prøver på klaret hvitlut ble så lagret i et termostatstyrt bad holdt ved ønsket temperatur. I regulære tidsintervaller ble små prøver væske trukket av for bestemmelse av polysulfidkonsentrasjonen ved UV spektrometri (PS_{UV}) og ved gravimetri (PS_{GR}).

15

Eksempel 1 viser økningen i PS_{UV}:PS_{GR} forholdet når en nyoksydert hvitlut behandles ved 73 °C i opp til 48 timer.

- Tabell 1 viser at ved varmebehandling ved 73 °C i 48 timer ble PS_{UV}:PS_{GR} forholdet
- 20 forandret fra 0,45 til 0,86 mens polysulfidkonsentrasjonen (PS_{GR}) kun ble øket fra 9,3 til 7,1 g/l. Over 48 timer ved 73 °C øket PS_{UV} konsentrasjonen med 44 % fra 4,23 til 6,08 g/l som svovel. Slik man kan se fra figur 1 vil en slik økning av forholdet tillate en økning av utbyttet fra en gitt konsentrasjon av polysulfid å øke fra 0 til så å si det fulle potensialet for denne konsentrasjon.

25

Tabell 1 – Stabilitet ved 73 °C

Prøvetid (t)	286 abs	PS konsentrasjon (UV) g/l	PS konsentrasjon (gravimetri) g/l	PS _{UV} :PS _{GR} forhold
0	0,73	4,23	9,34	0,45
1	0,78	4,54	8,12	0,56
2	0,81	4,71	8,36	0,56
3	0,85	4,92	8,30	0,59
20	1,05	6,08	7,06	0,86
24	1,06	6,13	7,60	0,81
48	1,05	6,08	7,10	0,86

EKSEMPEL 2

Eksempel 2 viser endringen i forholdet der den samme lut varmebehandles ved 95 °C.

Ved denne temperatur er aktiveringen av væsken, målt ved forandringen i forholdet

meget hurtig. I løpet av en time hadde forholdet øket til brukbare 0,74. Langtidsbehand-

- 5 ling, > 3 timer, er mindre brukbar ved denne temperatur på grunn av det økende tap av polysulfid målt enten ved UV spektrometri eller gravimetri.

Tabell 2 – Stabilitet ved 95 °C

Prøvetid (t)	286 abs	PS konsentrasjon (UV) g/l	PS konsentrasjon (gravimetri) g/l	PS _{UV} :PS _{GR} forhold
0	0,73	4,23	9,34	0,45
1	0,80	4,65	6,32	0,74
2	0,83	4,81	5,86	0,82
3	0,85	4,91	5,36	0,92
20	0,71	4,11	5,00	0,82
24	0,70	4,07	5,30	0,77
48	0,57	3,31	4,20	0,79

10 **EKSEMPEL 3**

Eksempel 3 viser forandringen i forholdet og polysulfidkonsentrasjonen ved en mellomliggende temperatur på 85 °C. Ved denne temperatur tar det mellom 2 og 3 timer for

aktivering av væsken. Nok en gang gjelder at lengre behandlingstider er mindre brukba-

- 15 re på grunn av det økende tap av polysulfid.

Tabell 3 – Stabilitet ved 85 °C

Prøvetid (t)	286 abs	PS konsentrasjon (UV) g/l	PS konsentrasjon (gravimetri) g/l	PS _{UV} :PS _{GR} forhold
0	0,78	4,52	9,78	0,46
0,83	0,82	4,74	8,08	0,59
2	0,83	4,80	6,98	0,69
3	0,89	5,14	6,32	0,81
4	0,86	4,99	6,16	0,81
10	0,73	4,22	5,18	0,81
22	0,74	4,28	4,66	0,92
26	0,66	3,85	4,28	0,90
50,42	0,53	3,05	3,70	0,82

EKSEMPEL 4

Eksempel 4 viser forandringen i forholdet og polysulfidchargen ved 78 °C, men med
 5 væske som er foraktivert i 4 dager ved omgivelsestemperatur. Behandlingen ved omgi-
 velsestemperatur øker forholdet fra 0,46 til 0,55 uten tap av polysulfidkonsentrasjon.

Tabell 4 – Stabilitet ved 78 °C

Prøvetid (t)	286 abs	PS konsentrasjon (UV) g/l	PS konsentrasjon (gravimetri) g/l	PS _{UV} :PS _{GR} forhold
0	0,92	5,33	9,62	0,55
0,83	0,87	5,02	8,86	0,57
2,5	0,87	5,05	7,86	0,65
3,5	0,87	5,02	7,78	0,65
4,5	0,88	5,08	6,56	0,77
10	0,83	4,80	6,04	0,79
24	0,84	4,84	5,34	0,91
48	0,59	3,43	5,00	0,69

10

EKSEMPEL 5

Oksydert hvitlut ble fremstilt ved kaustifisering av 0,75 l grønnlut med 53 g omlesket
 15 lime, ympet med 1,5 g MnO₂. Etter 60 minutters kaustifiseringstid ved 95 °C ble luft
 ledet inn i den kaustifiserte slurry i en mengde av 0,55 l/minutt i 58 minutter. Etter ok-
 sydasjon ble det resulterende CaCO₃ limeslam med tilsatt MnO₂ separert fra den oksy-
 derte hvitlut. Prøver på klaret hvitlut ble så lagret i et termostatstyrt bad holdt ved en
 ønsket temperatur. I regulære tidsintervaller ble små prøver av væsken trukket av for å
 20 bestemme polysulfidkonsentrasjonen ved UV spektrometri (PS_{UV}) og ved gravimetri
 (PS_{GRAV}).

Eksempel 5 viser økningen av konsentrasjonen av PS_{UV} målt ved 285 eller 286 nm og
 PS_{VIS} målt ved 416 nm og PS_{UV}:PS_{GR}- og PS_{VIS}:PS_{GR} forholdet når en nyoksydert hvit-
 25 lut ble behandlet ved 60 °C i opp til 20 timer.

Data i tabellen i dette eksempel viser at ved behandling ved 60 °C i 20 timer ble $PS_{UV}:PS_{GR}$ - eller $PS_{285}:PS_{GR}$ forholdet endret fra 0,44 til 0,60 og $PS_{VIS}:PS_{GR}$ - eller $PS_{416}:PS_{GR}$ forholdet øket fra 0,18 til 0,40 mens den gravimetrisk polysulfidkonsentrasjon kun sank fra 8,4 g/l til 7,5 g/l. PS_{416} konsentrasjonen for den oksyderte væske ble doblet fra 1,5 til 3,0 g/l (som svovel) i løpet av 20 timer ved lagring ved 60 °C. Slik man ser fra figur 1 vil en økning i $PS_{UV}:PS_{GR}$ - eller $PS_{285}:PS_{GR}$ forhold tillate at utbyttet øker fra en gitt konsentrasjon av polysulfid for økning fra null til rundt en tredjedel av det fulle potensiale for denne konsentrasjon.

10 **Tabell 5– Stabilitet ved 60 °C**

Prøvetid (t)	PS konsentrasjon (gravimetri) g/l	PS konsentrasjon (UV 285) g/l	PS konsentrasjon (Vis 416) g/l	UV 285/Grav forhold	Vis 416/Grav forhold
0	8,4	3,7	1,5	0,44	0,18
1	8,3	3,8	1,6	0,46	0,19
3	8,1	3,8	1,8	0,47	0,22
16	7,9	4,3	2,7	0,54	0,34
20	7,5	4,5	3,0	0,60	0,40

EKSEMPEL 6

15 Eksempel 6 illustrerer endringen i forholdet når den samme væske varmbehandles ved 80 °C. Ved denne temperatur er aktiveringen av væsken, målt ved forandringen av forholdet, hurtigere. I løpet av 16 timer har forholdet øket til brukbare 0,89.

20 De data som er angitt i tabellen i dette eksempel viser at ved varmebehandling for 80 °C i 20 timer ble $PS_{UV}:PS_{GR}$ - eller $PS_{285}:PS_{GR}$ forholdet endret fra 0,44 til 0,93 og $PS_{VIS}:PS_{GR}$ eller $PS_{416}:PS_{GR}$ forholdet øket fra 0,18 til 0,86 mens den gravimetrisk polysulfidkonsentrasjon sank fra 8,4 g/l til 4,6 g/l. Slik man ser fra figur 1 vil en slik økning i $PS_{UV}:PS_{GR}$ - eller $PS_{285}:PS_{GRAV}$ forholdet tillate at utbyttet øker fra en gitt konsentrasjon av polysulfid fra null til så å si det fulle potensiale for denne konsentrasjon.

Tabell 6– Stabilitet ved 80 °C

Prøvetid (t)	PS konsent- rasjon (gra- vimetri) g/l	PS konsent- rasjon (UV 285) g/l	PS konsentra- sjon (Vis 416 g/l)	UV 285/Grav forhold	Vis 416/Grav forhold
0	8,4	3,7	1,5	0,44	0,18
1	7,7	3,8	1,9	0,49	0,25
3	6,6	4,0	2,6	0,60	0,39
16	4,8	4,3	3,9	0,89	0,81
20	4,6	4,3	4,0	0,93	0,86

Eksempel 7

5

Eksempel 7 viser forandringen i forholdet når en tilsvarende væske varmebehandles ved 70 °C. Ved denne temperatur er aktiveringen av væsken, målt ved endringen i forholdet, mindre hurtig enn ved 80 °C, men hurtigere enn ved 60 °C. I løpet av 20 timer hadde PS_{UV}:PS_{GR}- eller PS₂₈₅:PS_{GR} forholdet øket til brukbare 0,72 og PS_{VIS}:PS_{GR} eller PS₄₁₆:PS_{GR} øket fra 0,21 til 0,57. Etter 20 timers varmebehandling ved 70 °C var PS₄₁₆ konsentrasjonen mer enn doblet fra 1,8 til 3,8 g/l (som svovel).

10

Tabell 7– Stabilitet ved 70 °C

Prøvetid (t)	PS konsent- rasjon (gra- vimetri) g/l	PS konsent- rasjon (UV 285) g/l	PS konsentra- sjon (Vis 416 g/l)	UV 285/Grav forhold	Vis 416/Grav forhold
0	8,5	4,0	1,8	0,47	0,21
1	8,7	4,0	1,8	0,46	0,21
3	8,5	4,1	2,2	0,48	0,26
5	8,0	4,2	2,3	0,52	0,29
16	6,6	4,7	3,5	0,71	0,53
20	6,7	4,8	3,8	0,72	0,57

15

Eksempel 8

Eksempel 8 illustrerer forandringen i forholdet når den samme væske varmebehandles ved 90 °C. Ved denne temperatur er aktiveringen av væsken, målt ved forholdsforandringen, meget hurtig. I løpet av 5 timer hadde PS_{UV}:PS_{GR}- eller PS₂₈₅:PS_{GR} forholdet

20

øket til brukbare 0,84 og $PS_{VIS}:PS_{GR}$ - eller $PS_{416}:PS_{GR}$ forholdet øket fra 0,21 til 0,74 mens den gravimetriske polysulfidkonsentrasjonen var redusert fra 8,5 g/l til 4,3 g/l. Lengre tidsrom ved denne temperatur resulterte i lavere PS_{GR} -, PS_{UV} - og PS_{VIS} konsentrasjon med kun små gevinster i forholdene.

5

Tabell 8– Stabilitet ved 90 °C

Prøvetid (t)	PS konsent- rasjon (gra- vimetri) g/l	PS konsent- rasjon (UV 285) g/l	PS konsentra- sjon (Vis 416 g/l)	UV 285/Grav forhold	Vis 416/Grav forhold
0	8,5	4,0	1,8	0,47	0,21
1	6,9	3,7	2,2	0,53	0,31
3	4,8	3,6	2,9	0,74	0,61
5	4,3	3,6	3,2	0,84	0,74
16	3,8	3,3	3,1	0,86	0,80
20	3,6	3,3	3,1	0,91	0,84

EKSEMPEL 9

10

Ikkeklaret møllehvitlut inneholdende 100 g/l limeslam ble oksydert med luft i nærvær av 2,0 g/l MnO_2 ved 85-90 °C i 60 minutter, avkjølt hurtig til romtemperatur (20 °C) ved bruk av et vannbad og filtrert for å fjerne limeslamet og for å gi en klaret, oksydert hvitlut. En del av den oksyderte hvitlut ble behandlet ved 70 °C i 20 timer. En annen del ble lagret ved romtemperatur (20 °C) i 20 timer. Polysulfidkonsentrasjonene i disse to oksyderte hvitluter ble bestemt ved gravimetri til $PS_{GR} = 6,4$ g/l henholdsvis 7,7 g/l og ved UV til å være $PS_{UV} = 5,1$ g/l henholdsvis 3,8 g/l. $PS_{UV}:PS_{GR}$ forholdet for den oksyderte hvitlut som var behandlet ved 70 °C i 20 timer (OWL – 70 °C) var således 0,80 og $PS_{UV}:PS_{GR}$ forholdet for den oksyderte hvitlut lagret ved 20 °C i 20 timer (OWL-20 °C) var 0,49. De samme mengder av disse to oksyderte hvitluter ble så benyttet for koking av blandet mykvedflis (50:50 sitkagran:furu) i en mikrokoker ved bruk av 50 g, beregnet på ovnstørr vekt, av treflisen i hver av fire rustfrie laboratoriestålbomber. En kontroll Kraft koking ved bruk av hvitluten (WL) ble også gjennomført. Lut:treforhold og maksimum koketemperatur var henholdsvis 4,5:1 og 170 °C. PS_{GR} chargene var 1,3 og 1,5, beregnet på tre, for kok ved bruk av OWL-70 °C henholdsvis for koking ved bruk av OWL-20 °C. Hver bombe ble kokt til en viss H-faktor. Etter ferdig koking ble massen fra hver bombe vasket godt og silt gjennom en flat laboratoriesilplate med 0,2 mm spalter. Den silte masse ble så målt ved å veie den ovnstørkede silte masse og per-

25

manganattallet bestemt i henhold til PAPTAC, Standard G. 17H. Figur 3 viser at PS koket ved bruk av varmebehandlet, oksydert hvitlut (OWL-70 °C) ved forholdet $PS_{UV}:PS_{GR}$ gir en høyere utbyttegevinst i forhold til Kraft referansen enn koket som benyttet oksydert hvitlut uten varmebehandling (OWL-20 °C) ved et forhold $PS_{UV}:PS_{GR}$
 5 = 0,49.

EKSEMPEL 10

Ikkeklaret møllehvitlut inneholdende 100 g/l limeslam ble oksydert med luft i nærvær
 10 av 2,0 g/l MnO_2 ved 85-90 °C i 60 minutter, avkjølt hurtig til romtemperatur (20 °C) ved bruk av et vannbad og filtrert for å fjerne limeslamet og for å gi en klaret oksydert hvitlut. En del av den oksyderte hvitlut ble behandlet ved 70 °C i 20 timer. En annen del ble lagret ved romtemperatur (20 °C) i 20 timer. Polysulfidkonsentrasjonene i disse to oksyderte hvitluter ble bestemt gravimetrisk til å være $PS_{GR} = 6,0$ g/l henholdsvis 7,6 g/l.
 15 De samme mengder av disse to oksyderte hvitluter ble så benyttet for koking av lønneflis i en mikrokoker ved bruk av 50 g, beregnet på ovnstørrvekt, av treflisen i hver av fire laboratoriebomber av rustfritt stål. En kontroll Kraft kok ved bruk av samme hvitlut (WL) ble også gjennomført. Lut:treforholdet og maksimal koketemperatur var henholdsvis 4,0:1 og 165 °C. PS_{GR} chargene var 1,1 og 1,4, beregnet på tre, for koken ved
 20 bruk av OWL-70 °C henholdsvis koken ved bruk av OWL-20 °C. Hver bombe ble kokt til en viss H-faktor. Etter ferdig koking i hvert tilfelle ble massen fra hver bombe vasket godt og silt gjennom en flat laboratoriesilflate med spaltvidde 0,2 ml. Den silte masse ble målt ved veiing av ovnstørket, silt masse og permanganattallet ble bestemt i henhold til PAPTAC, Standard G. 17H. Figur 4 viser at PS koken ved bruk av varmebehandlet,
 25 oksydert hvitlut (OWL-70 °C) nok en gang gav høyere utbyttegevinst i forhold til Kraft referansen enn koken ved anvendelse av oksydert hvitlut uten varmebehandling (OWL-20 °C).

EKSEMPEL 11

30 Dette eksempel (se figur 5) oppsummerer den optimale lagringstid som er nødvendig for å maksimere PS_{UV} innholdet for en polysulfidvæske generert ved oksydasjon av hvitlut. Konsentrasjonen av aktiv polysulfid (PS_{416}) ved en gitt lagringstid er beskrevet ved kurven som øker med tiden. Temperaturen ved hvilken væsken holdes under lagring er beskrevet ved kurven som synker med tiden. Figur 5 viser at ved den laveste bedømte
 35 temperatur (60 °C) var en lagringstid på 60 timer nødvendig for å gi 6 g/l aktivt polysulfid fra en væske som i utgangspunktet hadde en PS_{GR} konsentrasjon på 8,5 g/l. Ved de

høyeste bedømte temperaturer (103 °C) trenges en lagringstid på 2 timer for å gi 2,3 g/l aktivt polysulfid fra den samme væske.

EKSEMPEL 12

- 5 I dette eksempel ble det lavet en polysulfidvæske med MnO_2 , men uten limeslam. En syntetisk hvitlut ble fremstilt fra natriumhydroksyd og natriumsulfid. En prøve på 750 ml av denne hvitlut ble oksydet ved bruk av luft ved 450 ml/minutt med 0,4 gram MnO_2 (0,53 g/l MnO_2) av kommersiell kvalitet. Blandingen av syntetisk hvitlut og det oksy-
- 10 16,5 timer av denne type oksydert væske er effektiv med henblikk på å øke $\text{PS}_{\text{UV}}:\text{PS}_{\text{GR}}$ forholdet fra 0,46 til 0,97 og å redusere PS_{416} konsentrasjonen i den oksydeerte væske fra 1,4 til 3,3 g/l, beregnet som svovel.

Tabell 9 – Sammensetning for væsker benyttet i dette eksempel.

	Syntetisk hvitlut	Oksydasjon 60 minutter
Na_2S , g/l som S	18,11	11,16
PS, g/l som S	0,24	7,14
% selektivitet	n/a	99

15

Tabell 10 – Effekt av termisk behandling (lagring ved 77 °C i 16,5 time) med en polysulfidvæske generert med MnO_2 i fravær av limeslam.

	285nm PS, g/l S	416nm PS, g/l S	Gravimetrisk PS, g/l S	UV 285/grav for- hold
Før termisk behandling	3,3	1,4	7,14	0,46
Efter termisk behandling	3,6	3,3	3,65	0,97

EKSEMPEL 13

20

I dette eksempel ble en polysulfidvæske tildannet med en våtsikret aktivert karbonkatalysator. Våtsikringen ble gjennomført ved å spraye et tørrfilmsmøremiddel (TFE in Freon-varemerke) på det aktiverte karbon (50-200 mesh fra Fisher Scientific Co. Ltd.). den resulterende pasta ble tørket i avtrekket under en strøm av nitrogen.

25

Tabell 11 viser at varmebehandling ved 65 °C eller aldring ved 25 °C i 60 timer av denne type oksydert væske øker innholdet av aktivt polysulfid fra 2,15 g/l til 4,55 – 5.68 g/l.

- 5 Oksydasjonenn skjedde ved romtemperatur ved tilsetning av 5 g våtsikret karbon til rundt 300 ml kunstig hvitlut som var forvarmet til 85 °C i et 500 ml beger. Oksydasjonen skjedde i rundt 15 timer ved å la luft diffundere gjennom den flytende karbon inn i hvitluten. Prøver av den oksyderte væske ble så analysert gravimetrisk og ved UV spektrofotometri akkurat etter produksjonen (frisk) og så etter lagring i 60 timer ved 25 °C.
- 10 En ytterligere alikvot av frisk oksydert væske ble også lagret ved 65 °C i 60 timer og så analysert igjen.

Effekten av væskealdringen på endringen av aktiv (PS^{akt}), inaktiv (PS^{inakt}) og total (PS^{tot}) konsentrasjonen av polysulfider er oppgitt i tabell 11.

15

Tabell 11 – Effekt av termisk behandling med en polysulfidvæske generert ved bruk av våtsikret, aktivert karbonkatalysator

MOXY-type væske	PS konsentrasjon (g/l, som S)		
	PS^{akt}	PS^{inakt}	PS^{tot}
Frisk	2,15	10,39	12,54
Aldret 60 t ved 25 °C	4,55	3,07	7,62
Aldret 60 t ved 65 °C	5,68	3,58	9,20

20

Litteraturreferanser:

- Alfredsson, B., Samuelson O. og Sandstig, B. "Carboxyl end groups in sulfate and polysulphide pulps." "Svensk Papperstidn." 66(18):703 (1963).
- 5 Clayton, D. W. og Sakai, A. "Multi-stage polysulphide pulping processes. Part I. Basic ideas and low-temperature impregnation studies on black spruce heartwood." "Pulp Pap. Mag. Can." 68(12):619 (1967).
- 10 Dorris, G.M. "Process of producing Kraft pulping liquor by the oxidation of white liquor in the presence of lime mud." US patent No. 5,082 526, Paprican (1992).
- Hartler, N. "Sulphate cooking with the addition of reducing agents. Part 1. Preliminary report on the addition of sodium borohydride." "Svensk Papperstidn." 62(13):467
 15 (1959).
- Holton, H.H. "Delignification of lignocellulosic material with an alkaline liquor in the presence of a cyclic keto compound. US patent No. 4,012,280, C.I.L. (1977).
- 20 Landmark, P.A., Kleppe, P.J. og Johnsen, K. "Cooking liquor oxidation and improved cooking technique in polysulphide pulping." "Tappi J." 48(5):56 (1965).
- Petterson, S.E. og Rydholm, S.A. "Hemicelluloses and paper properties of birch pulps. Part 3." "Svensk Papperstidn." 64(1):4 (1961).
- 25 Sanyer, N. og Landrie, J.F. "Factors affecting yield increase and fiber quality in polysulphide pulping of loblolly pine, other softwoods, and red oak." "Tappi J." 47(10):640 (1964).
- 30 Smith, G.C. og Sanders, F.W. "Production of polysulphide with PTFE coated catalyst." US patent No. 4,024,229 (1977).
- Teder A. "Some aspects of the chemistry of polysulphide pulping." "Svensk Papperstidn." 72(9):294 (1969).
- 35 *Tench, L., Uloth, V., Dorris, G., Hornsey, D., og Munro, F. "Mill. Scale Implementation of Paprican's Process for Polysulphide Liquor Production in Kraft Mill's

Causticizers, Part 1: Batch Trials and Process Optimization. "Tappi J." 82 (10): 120 (1999).

Uloth, V., Dorris, G., Thring, R., Hogikyan, R., Tench, L., og Ayton, J. "Production of
5 Polysulphide Liquor in a Kraft Mill's Causticizers. "Tappi J." 80(10): 223 (1997).

P a t e n t k r a v

1.

Fremgangsmåte, k a r a k t e r i s e r t v e d at den omfatter eksponering av en oksydert hvitlut, fremstilt ved oksydering av en hvitlut med oksygenholdig gass i nærvær av limeslam, mangandioksyd eller begge deler, til en temperatur på 20 til 95 °C og en eksponeringstid på 1 til 72 timer, som er effektiv for å øke konsentrasjonen av aktivt polysulfid PS_{UV} målt ved 285 eller 286 nm eller PS_{VIS} målt ved 416 nm relativt til totalt polysulfid omfattende aktivt polysulfid og inaktivt polysulfid, og forholdet mellom aktivt polysulfid og totalt polysulfid $PS_{UV}:PS_{GR}$ - eller $PS_{VIS}:PS_{GR}$ i den oksyderte hvitlut, hvori aktivt polysulfid er polysulfid som oksiderer aldehydgrupper på trepolysakkarider for å inhibere karbohydratnedbrytning under delignifisering av masse, og, eventuelt, delignifisere en masse med den oksyderte hvitlut.

2.

Fremgangsmåte ifølge krav 1 for å øke utbyttet av masse ved Kraft koking med en hvitlut inneholdende polysulfid, k a r a k t e r i s e r t v e d at den omfatter:

- i) oksydasjon av en hvitlut med oksygenholdig gass i nærvær av limeslam, mangandioksyd eller begge deler for å gi en oksydert hvitlut inneholdende polysulfid,
- ii) oppvarming eller avkjøling hvis nødvendig og så lagring av nevnte oksyderte hvitlut for å øke konsentrasjonen av PS_{UV} målt ved 285 eller 286 nm eller PS_{VIS} målt ved 416 nm og $PS_{UV}:PS_{GR}$ - eller $PS_{VIS}:PS_{GR}$ forholdet for polysulfid i den oksyderte hvitlut, og i et etterfølgende trinn:
- iii) delignifisering av massen med den oksyderte hvitlut fra trinn ii).

3.

Fremgangsmåte ifølge krav 1 for fremstilling av en oksydert hvitlut inneholdende polysulfid, k a r a k t e r i s e r t v e d at den omfatter:

- i) oksydering av en hvitlut med oksygenholdig gass i nærvær av limeslam, mangandioksyd eller begge deler for å gi en oksydert hvitlut inneholdende polysulfid og med en første PS_{UV} konsentrasjon målt ved 285 eller 286 nm eller PS_{VIS} konsentrasjon målt ved 416 nm eller $PS_{UV}:PS_{GR}$ - eller $PS_{VIS}:PS_{GR}$ forhold, og

- ii) oppvarming eller avkjøling hvis nødvendig og så lagring av nevnte oksyderte hvitlut for å gi en oksydert hvitlut med en andre PS_{UV} konsentrasjon målt ved 285 eller 286 nm eller PS_{VIS} konsentrasjon målt ved 416 nm eller $PS_{UV}:PS_{GR}$ - eller $PS_{VIS}:PS_{GR}$ forhold der den andre konsentrasjon eller forhold er større enn det første forhold.

4.

Fremgangsmåte ifølge krav 1 for å øke utbyttet av masse ved Kraft koking med en hvitlut inneholdende polysulfid, k a r a k t e r i s e r t v e d at den omfatter:

- i) oksydering av en hvitlut for å gi en oksydert hvitlut inneholdende polysulfid,
- ii) oppvarming eller avkjøling hvis nødvendig og så lagring av nevnte oksyderte hvitlut for å øke konsenterasjonen av PS_{UV} målt ved 285 eller 286 nm eller PS_{VIS} målt ved 416 nm og $PS_{UV}:PS_{GR}$ - eller $PS_{VIS}:PS_{GR}$ forholdet for polysulfid i den oksyderte hvitlut og i et efterfølgende trinn:
- iii) delignifisering av massen med den oksyderte hvitlut fra trinn ii).

5.

Fremgangsmåte ifølge krav 1 for fremstilling av en oksydert hvitlut inneholdende polysulfid, k a r a k t e r i s e r t v e d at den omfatter:

- i) oksydasjon av en hvitlut for å gi en oksydert hvitlut inneholdende polysulfid og med en første PS_{UV} konsentrasjon målt ved 285 eller 286 nm eller PS_{VIS} konsentrasjon målt ved 416 nm eller $PS_{UV}:PS_{GR}$ - eller $PS_{VIS}:PS_{GR}$ forhold, og
- ii) oppvarming eller avkjøling hvis nødvendig og så lagring av den oksyderte hvitlut for å gi en oksydert hvitlut med en andre PS_{UV} konsentrasjon målt ved 285 eller 286 nm eller PS_{VIS} konsentrasjon målt ved 416 nm, eller $PS_{UV}:PS_{GR}$ - eller $PS_{VIS}:PS_{GR}$ forhold,

idet den andre konsentrasjon eller forholdet er større enn det første forhold.

6.

Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at temperaturen er 50 til 90 °C i 1 til 48 timer, helst i 6 til 30 timer og aller helst i 12 til 24 timer.

7.

Fremgangsmåte ifølge krav 1 for økning av konsentrasjonen av PS_{UV} målt ved 285 eller 286 nm eller PS_{VIS} målt ved 416 nm og $PS_{UV}:PS_{GR}$ - eller $PS_{VIS}:PS_{GR}$ forholdet for en polysulfidvæske generert ved oksydering av hvitlut i nærvær av limeslam, mangandioksyd eller begge deler, k a r a k t e r i s e r t v e d at den omfatter oppvarming eller avkjøling hvis nødvendig og så lagring av polysulfidvæsken ved nevnte temperatur mellom 20 og 95 °C i nevnte tidsrom på 1 til 72 timer, fortrinnsvis ved en temperatur av 50 til 90 °C i 1 til 48 timer.

10 8.

Fremgangsmåte ifølge krav 2, k a r a k t e r i s e r t v e d at oksyderingen i trinn i) skjer i nærvær av limeslam og en katalytisk mengde mangandioksyd og inkluderer trinnet:

15 separering av den oksyderte hvitlut fremstilt i trinn i) fra limeslamet og mangandioksydet før nevnte oppvarming eller avkjøling hvis nødvendig og lagring i trinn ii).

9.

20 Fremgangsmåte ifølge krav 8, k a r a k t e r i s e r t v e d at trinn ii) omfatter oppvarming eller avkjøling hvis nødvendig av nevnte oksyderte hvitlut og så lagring av den oksyderte hvitlut ved nevnte temperatur på 20 til 95 °C i nevnte tidsrom på 1 til 72 timer, fortrinnsvis 50 til 90 °C og i et tidsrom på 1 til 48 timer.

10.

25 Fremgangsmåte ifølge krav 9, k a r a k t e r i s e r t v e d at den før trinn i) omfatter:

kaustifisering av en grønnlut med lime i nærvær av mangandioksyd for å produsere nevnte hvitlut og limeslam inneholdende nevnte mangandioksyd.

30 11.

Fremgangsmåte ifølge krav 3, k a r a k t e r i s e r t v e d at trinn ii) omfatter oppvarming eller avkjøling hvis nødvendig av den oksyderte hvitlut til nevnte temperatur på 20 til 95 °C og lagring av den oksyderte hvitlut i nevnte tidsrom på 1 til 72 timer, fortrinnsvis 50 til 90 °C og i et tidsrom opp til 1 til 48 timer.

35

12.

Fremgangsmåte ifølge krav 11, k a r a k t e r i s e r t v e d at den før trinn i) omfatter: kaustifisering av en grønnlut med lime i nærvær av mangandioksyd for å gi nevnte hvitlut og limeslam inneholdende nevnte mangandioksyd.

5

13.

Fremgangsmåte ifølge krav 11, k a r a k t e r i s e r t v e d at den omfatter å eksponere oksydert hvitlut til en temperatur effektiv til å øke konsentrasjonen av PS_{UV} målt ved 285 eller 286 nm eller PS_{VIS} målt ved 416 nm og $PS_{UV}:PS_{GR}$ - eller $PS_{VIS}:PS_{GR}$ forholdet for polysulfid i den oksyderte hvitlut.

10

14.

Fremgangsmåte ifølge krav 13, k a r a k t e r i s e r t v e d at temperaturen er 50 til 90 °C i 4 til 48 timer.

15

15.

Fremgangsmåte ifølge krav 13 for å øke konsentrasjonen av PS_{UV} målt ved 285 eller 286 nm eller PS_{VIS} målt ved 416 nm og $PS_{UV}:PS_{GR}$ - eller $PS_{VIS}:PS_{GR}$ forholdet for en polysulfidvæske, k a r a k t e r i s e r t v e d at den omfatter oppvarming eller avkjøling hvis nødvendig og så lagring av væsken ved nevnte temperatur mellom 20 og 95 °C i nevnte tidsrom på 1 til 72 timer, fortrinnsvis 50 til 90 °C i 1 til 48 timer.

20

16.

Fremgangsmåte ifølge krav 4, k a r a k t e r i s e r t v e d at trinn ii) omfatter oppvarming eller avkjøling hvis nødvendig og så lagring av den oksyderte hvitlut ved nevnte temperatur på 20 til 95 °C i nevnte tidsrom på 1 til 72 timer, fortrinnsvis 50 til 90 °C i 1 til 48 timer.

25

17.

Fremgangsmåte ifølge krav 4, k a r a k t e r i s e r t v e d at oksydasjonen i trinn i) gjennomføres med oksygenholdig gass i nærvær av aktivert karbon som katalysator.

30

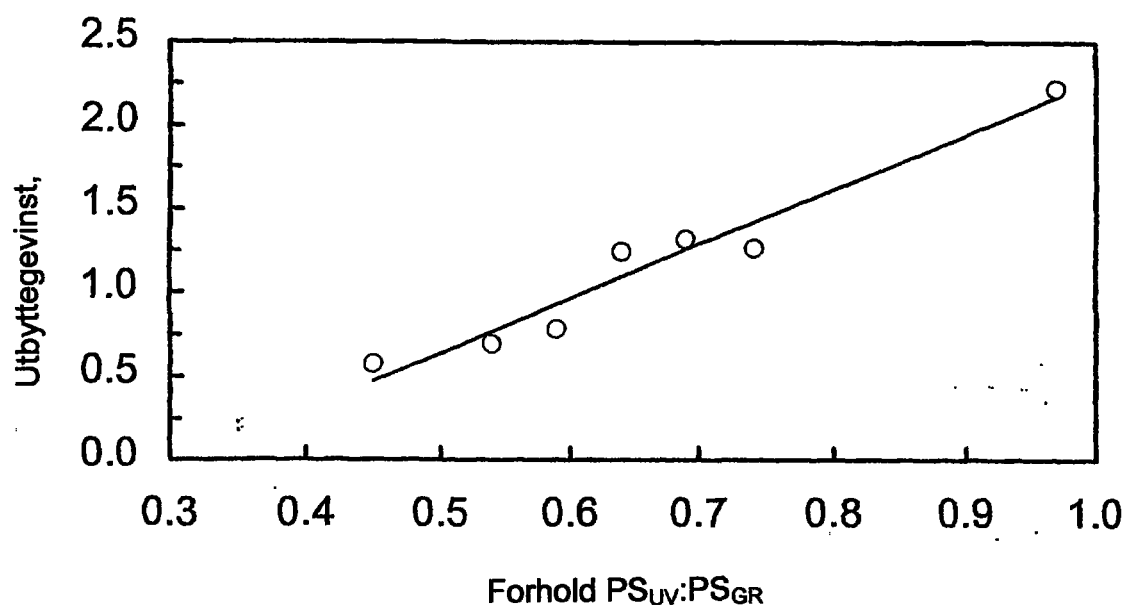
35

18.

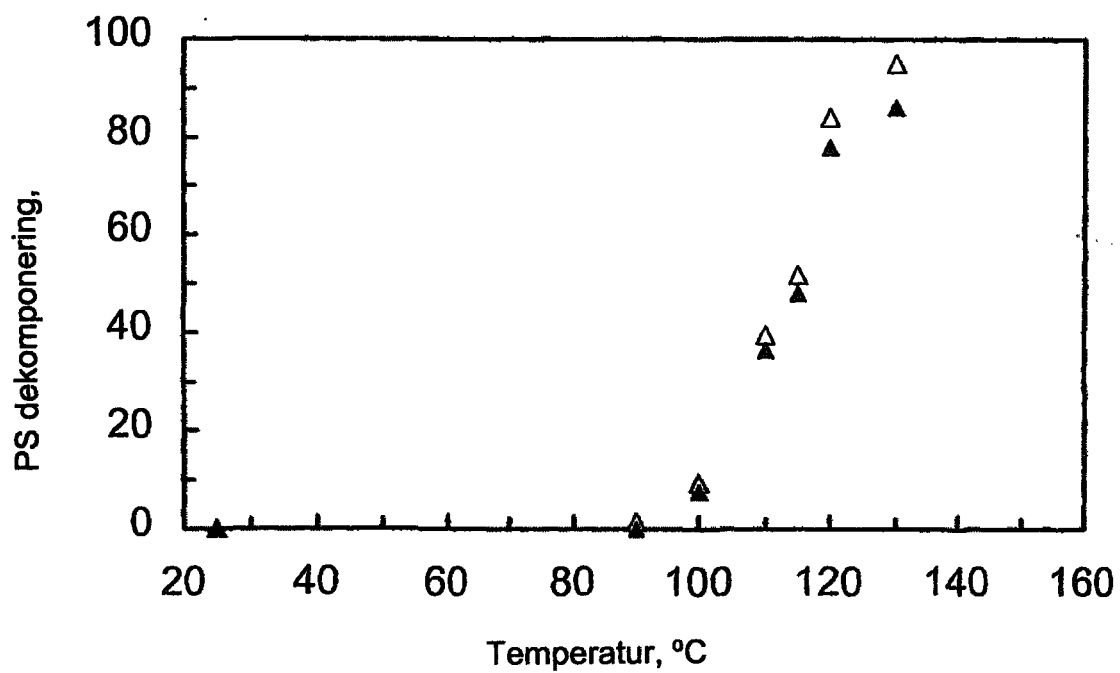
Fremgangsmåte ifølge krav 5, k a r a k t e r i s e r t v e d at trinn
ii) omfatter oppvarming eller avkjøling hvis nødvendig og så lagring av den oksyderte
hvitlut ved nevnte temperatur på 20 til 95 °C i nevnte tidsrom på 1 til 72 timer, fort-
5 rinnsvis 50 til 90 °C i 1 til 48 timer.

19.

Fremgangsmåte ifølge krav 5, k a r a k t e r i s e r t v e d at oksy-
dasjonen i trinn i) gjennomføres med oksygenholdig gass i nærvær av aktivert karbon
10 som katalysator.



Figs. 1



Figs. 2

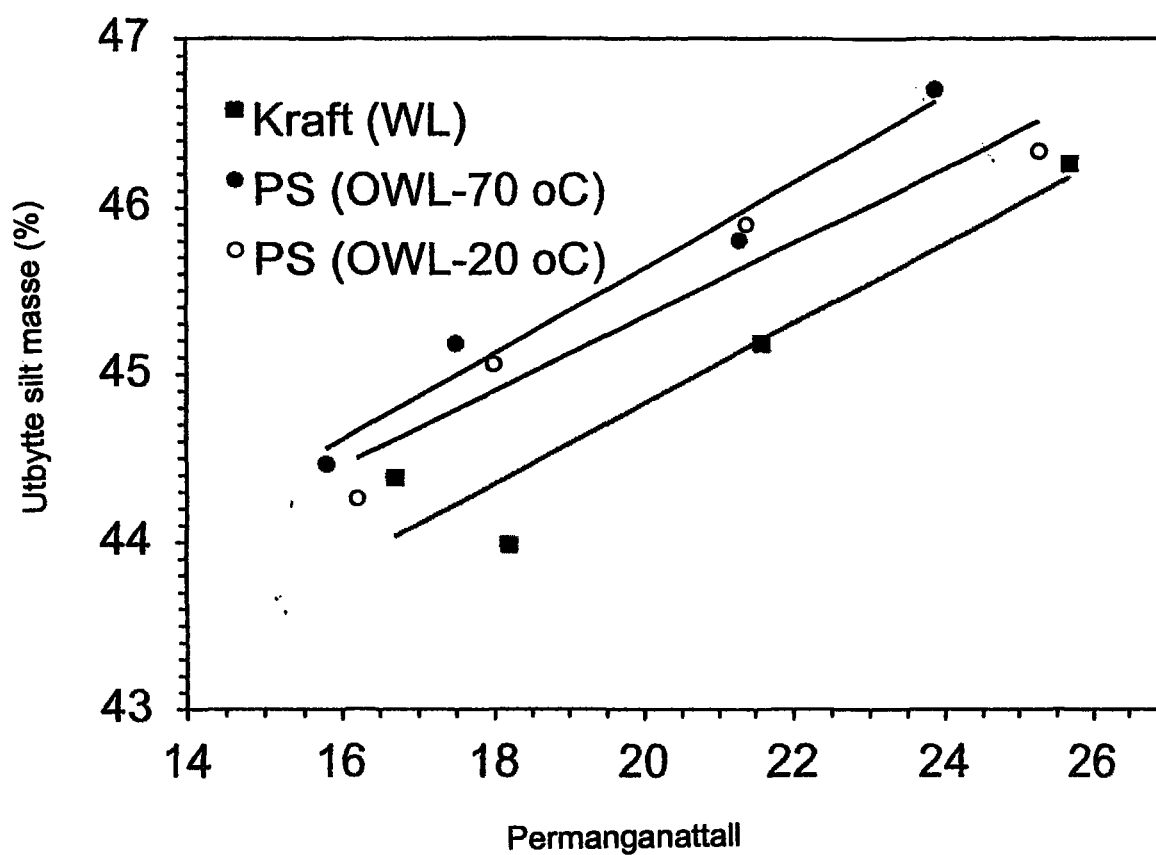


Fig. 3

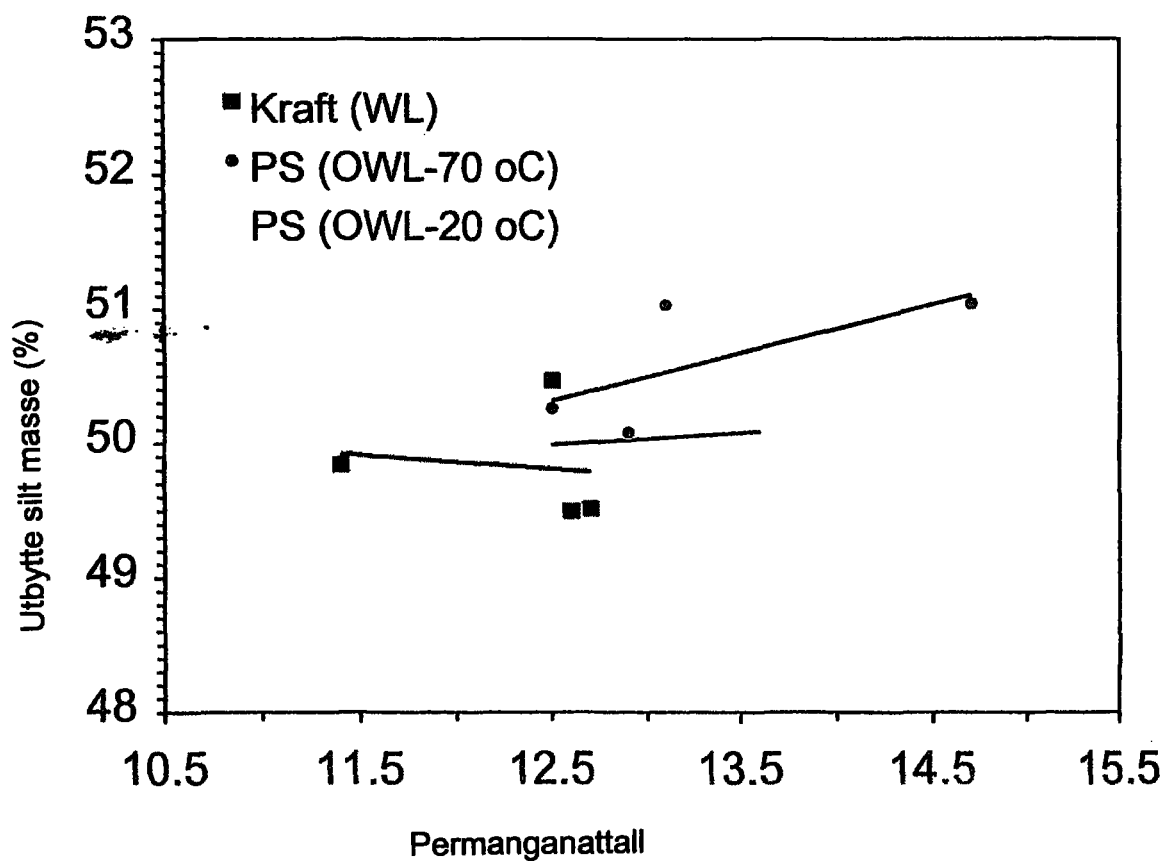


Fig. 4

Optimal lagringstemperatur versus tid
for maksimum PS 416

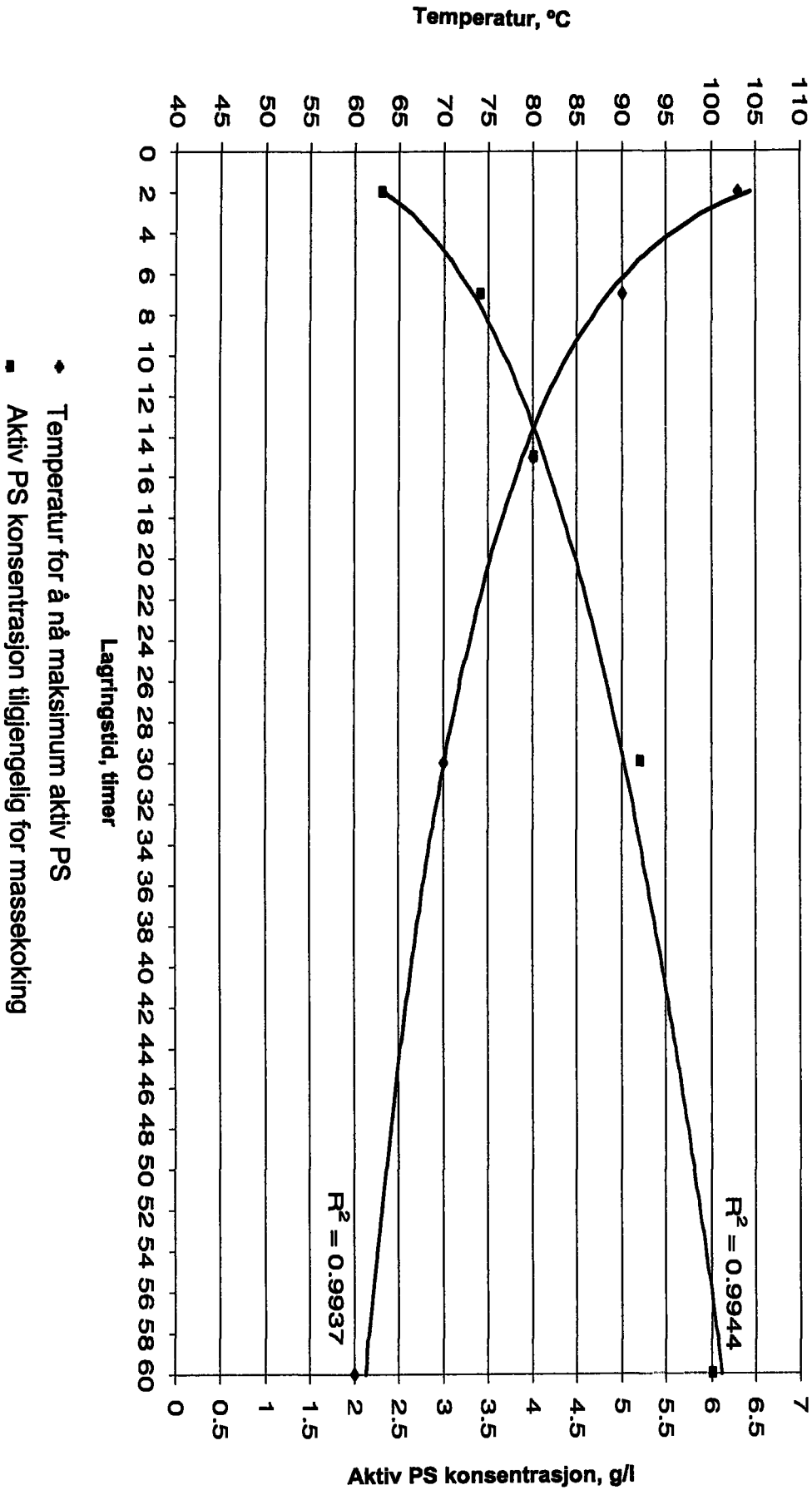


Fig. 5