



[B] (11) **KUULUTUSJULKAISU** 68685
UTLÄGGNINGSSKRIFT

C (45) Patentti myönnetty 10 10 1985
Patent meddelat

(51) Kv.lk.⁴/Int.Cl.⁴ D 21 C 9/16

SUOMI—FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

(21) Patentihakemus — Patentansökning	810366
(22) Hakemispäivä — Ansökningsdag	09.02.81
(23) Alkupäivä — Giltighetsdag	09.02.81
(41) Tullut julkiseksi — Blivit offentlig	17.08.81
(44) Nähtäväksipanon ja kuul.julkaisun pvm. — Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad	28.06.85
(86) Kv. hakemus — Int. ansökan	
(32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus — Begärd prioritet	16.02.80

Saksan Liittotasavalta-Föbundsrepubliken
Tyskland(DE) P 3005947.3 Toteennäytetty-
Styrkt

- (71) Degussa Aktiengesellschaft, Weissfrauenstrasse 9, 6000 Frankfurt 1,
Saksan Liittotasavalta-Föbundsrepubliken Tyskland(DE)
- (72) Horst Krüger, Darmstadt, Wilhelm Berndt, Frankfurt, Hans Ulrich Süss,
Rodenbach, Saksan Liittotasavalta-Föbundsrepubliken Tyskland(DE)
- (74) Oy Kolster Ab
- (54) Menetelmä selluloosan valkaisuiseksi orgaanisen perhapon avulla -
Förfarande för blekning av cellulosa medelst organisk persyra

(57) Tiivistelmä

Selluloosa valkaistaan orgaanisen perhapon avulla happamassa ympäristössä ja lopuksi peroksidin avulla alkalisessa ympäristössä. Perhappona käytetään happoa, jota valmistetaan vastaavasta karbonihaposta antamalla reagoida vetyperoksidin kanssa mineraalihapon läsnäollessa. Perhappovalkaisuvaiheeseen liittyvä peroksidivalkaisuvaihe suoritetaan sen jälkeen kun on lisätty ilman selluloosamassan välipesua, peroksidivalkaisuvaiheen suorittamiseen tarvittava määrä vesipitoista alkaliliuosta. Muuta peroksidin lisäystä ei tapahdu.

(57) Sammandrag

Cellulosa bleks med organisk persyra i sur fas och anslutningsvis med peroxid i alkalisk fas. Som persyra insätts en syra, vilken framställts av motsvarande karbonsyra genom omsättning med väteperoxid i närvaro av en mineralsyra. Det till persyrablekningssteget anslutna peroxidblekningssteget utförs efter att massan utan mellankommande tvättning av cellulosan tillförts en för utförande av peroxidblekningen erforderlig mängd vattenhaltig alkalilösning. Ytterligare tillsats av peroxid sker ej.

Menetelmä selluloosan valkaisuiseksi orgaanisen perhapon avulla

5 Kemiallisia menetelmiä käyttäen saadut selluloosat, jollaisia muodostuu esimerkiksi sulfiittimenetelmää tai alkalista natron- tai sulfaattimenetelmää käyttäen, sisältävät pääaineosan selluloosan ohella vielä vähäisiä määriä ligniiniä, hemiselluloosia ja joitakin muita aineosia. Selluloosan mainitut sivuaineet, ennen kaikkea ligniini, saavat 10 aikaan selluloosan tai siitä valmistettujen tuotteiden värinmuutoksen.

 Jotta selluloosasta voitaisiin valmistaa paperia ja muita tuotteita, joiden valkoisuusaste olisi 15 si korkea ja joilla ei olisia taipumusta kellastumiseen, on kemiallisen keiton jälkeen jäljellejääneiden sivuaineiden poistaminen monivaihevalkaisua käyttäen välttämätöntä.

 Saksalaisesta patenttijulkaisusta 22 19 505 20 on tullut tunnetuksi valkaista selluloosaa useampi vaiheista menetelmää käyttäen peroksidin ja perhapojen avulla. Tällöin selluloosa valkaistaan, mahdollisesti happamen esikäsitteilyn jälkeen ensimmäisessä vaiheessa peroksidilla, toisessa vaiheessa orgaanisella perhapolla ja kolmannessa vaiheessa peroksidilla. 25 Yksittäisten valkaistusvaiheiden välillä selluloosa pestään perusteellisesti vedellä.

 Tunnetun menetelmän huomattavana haittapuole- 30 na on, että perhapolla tapahtuvaan valkaisuun käytetään tasapaino-peretikkahappoa. Sillä tasapainoperhapon valmistuksessa täytyy käyttää hyvin suurta ylimäärää karbonihappoa, jotta tasapaino siirtyisi mahdollisimman paljon perhapon puolelle. Perhapoksi reagoimaton vetyperoksidi nimittäin häviää perhappo-

valkaisuvaiheeseen liittyvän selluloosan pesun yhteydessä.

5 Tunnetussa menetelmässä käytetään tasapaino -
perhappoa, jonka valmistuksessa käytetään 8-10-kertais-
ta ylimäärää karbonihappoa.

Tällöin tarvittavien karbonihappomäärien johdosta on tunnettu valkaisumenetelmä epätaloudellinen.

10 Tämän ylimäärän vähentäminen säästää tosin
karbonihappoa, mutta johtaa vetyperoksidin korkeam-
paan tähdepitoisuuteen ja täten samoin epätaloudelli-
sen korkeaan vetyperoksidin tarpeeseen.

15 Saksalaisen patenttijulkaisun 22 19 505 mu-
kaisen menetelmän toisena haittapuolena on, että käy-
tettäessä tasapaino-perhappoa hitaan tasapainon
asettumisen johdosta tarvitaan suuria varastoastioita.
Niinpä jo keskisuuri selluloosatehdas tarvitsee
reaktioastioita, joiden tilavuus on aina 100 m³.

20 Perhapon vaihtoehtoinen valmistus karbonihappo-
anhydridistä, samoin kuin puhtaan perhapon käyttö,
ei ole mahdollista konsentroitujen orgaanisten per-
yhdisteiden vaarallisuuden vuoksi työturvallisuussyis-
tä.

25 Niinpä muodostuu karbonihappoanhydridin reak-
tiossa esim. vetyperoksidin kanssa perhapon ohella myös
vaarallista, spontaaniin hajoamiseen taipuvaista di-
asyyliperoksidia.

30 Myös perhapon valmistaminen karbonihappoanhyd-
ridistä ja peroksidista selluloosamassassa itsessään,
on suoritettavissa silloin esiintyvän laimennuksen
johdosta ainoastaan peroksidihäviöiden ollessa suuria.

35 Keksinnön kohteena on menetelmä selluloosan
valkaisemiseksi käyttämällä peroksideja alkalisessa
ympäristössä ja orgaanista perhappoa happamessa ympä-
ristössä, jolloin perhapolla tapahtuvaa valkaisuvai-
hetta seuraa peroksidilla tapahtuva valkaisuvaihe, ja
joka on tunnettu siitä, että käytetään perhappoa, jonka

vetyperoksidipitoisuus on 10-50 paino-% ja jonka perhappopitoisuus on 5-40 paino-%, ja jota valmistetaan orgaanisesta karbonihaposta, jonka konsentraatio on 50-100 paino-%, edullisesti 90-100 paino-%, antamalla reagoida vetyperoksidin kanssa, jonka konsentraatio on 30-90 paino-%, edullisesti 50-70 paino-%, mineraalihapon läsnäollessa 20-100^oC:een välisessä lämpötilassa, edullisesti 50-80^oC:ssa, orgaanisella perhapolla tapahtuneen happamen valkaisuvaiheen jälkeen ei selluloosaa pestä, lisätään peroksidilla tapahtuvan alkalisen valkaisuvaiheen suorittamiseen tarvittava määrä alkalia vesipitoisena liuoksena ja valkaisu suoritetaan peroksidilla ilman että lisätään enää peroksidia.

Tällöin happamesta perhappovalkaisuvaiheesta jäljellejäävä ylimäärä peroksidia käytetään peroksidi-valkaisuun.

Karbonihappoina voidaan käyttää etikkahappoa tai propionihappoa.

Perhapon määrät voivat olla 0,1-5,0 paino-% ja peroksidin määrät 0,2-3,0 paino-%, ottaen huomioon selluloosa kuiva-aineena. Valkaisuvaiheissa voivat lämpötilat olla 30-140^oC, edullisesti 40-90^oC. Kuitumassan sakeus voi olla perhapolla tapahtuvassa valkaisuvaiheessa 5-30 %, edullisesti 10-15 %, ottaen huomioon selluloosa kuiva-aineena ("atro").

Peroksidilla tapahtuvassa valkaisuvaiheessa voi kuitumassan sakeus olla 5-25 paino-%, edullisesti 10-15 paino-%, ottaen huomioon selluloosa kuiva-aineena.

Vaikeasti valkaistavien selluloosien kohdalla voidaan valkaisuvaihejärjestys perhappo/peroksidi toistaa. On kuitenkin myös mahdollista suorittaa ennen valkaisujaksoa perhappo/peroksidi ylimääräinen alkalinen peroksidivalkaisuvaihe.

Keksinnön mukaiseen valkaisumenetelmään liittyneenä voidaan myös suorittaa muita tunnettuja valkaisuvaiheita, kuten esim. hypokloriitilla tai klooridioksidilla.

5 Keksinnön mukaisen menetelmän perusteella voidaan kloridivapaa jätevesi haihduttaa peroksidivalkaisuvaiheen jälkeen ja johtaa palamaan. Tällöin on mahdollista haihdutettaessa saada takaisin jäteveden neutraloinnin jälkeen perhapon valmistukseen
10 käytetty karbonihappo.

 Keksinnön mukainen menetelmä voidaan suorittaa upotusvalkaisuun soveltuvassa valkaisutornissa mahdollisesti toistaen, jolloin poistettu perhappoliuos johdetaan sen jälkeen kun on sekoitettu alkalin kanssa
15 jälleen valkaisutorniin peroksidilla tapahtuvaa valkaisua varten.

 Luopumalla selluloosan pesusta perhappovaiheen jälkeen on mahdollista, - sen jälkeen kun on saatettu emäksiseksi lisäämällä natronlipeä-liuosta-, käyttää
20 vetyperoksidi-massan koko pitoisuus hyväksi edelleen valkaisuun. Tämä merkitsee, että tasapainoperkarbonihappo voidaan käyttää taloudellisesti hyväksi myös peroksidipitoisuuden ollessa korkea, tai että tasapainon asettumista ei tarvitse odottaa.

25 Tämän johdosta voidaan toisaalta työskennellä huomattavasti vähäisempiä karbonihappomääriä käyttäen ja toisaalta voidaan ottaa käyttöön myös hyvin paljon pienempiä reaktoreja valkaisuun tarvittavien perhappomäärien valmistamiseksi. Näitä voidaan sitten
30 käyttää läpivirtauksessa, mikä lisäksi vaikuttaa osaltaan menetelmän varmuuteen. Niinpä voidaan esimerkiksi tuottaa 200 vuositonnin selluloosa-tehdasta varten, jonka tarve on 1 % perhappoa, käyttämällä tarkoitukseen soveltuvaa reaktionsuoritustapaa ja käyttäen
35 ainoastaan 2,5 tonnia jääetikkaa 2 tonnia peretikka-

happoa ainoastaan noin 300 l/h vetävässä läpivirtaus-
reaktorissa. Tällöin annetaan ainoastaan puolen käy-
tetystä vetyperoksidista reagoida perhapoksi. Reak-
tioon osallistumatonta vetyperoksidia käytetään kui-
tenkin keksinnön mukaisen menetelmän johdosta tehok-
kaasti muuhun selluloosan valkaisuun.

Esimerkki 1

Tarkoituksena on valkaista keskikova kuusisul-
fiittipaperiselluloosa (18,5 kappa) kolmessa vaihees-
sa, kunnes valkoisuusaste on yli 88 (Elrepho F 6)
käyttäen valkaisujaksoa P-PES-P (peroksidi-perhappo-
peroksidi).

Ilmoitetut prosenttiluvut ovat paino-%:tteja.

a) Saksalaisessa patenttijulkaisussa 22 19 505
kuvatun menetelmän mukaisesti:

1. vaihe 2,2 % H_2O_2 :ta

2,2 % NaOH:ta 1,5 tuntia kuitumassan
paksuus 18 %, 60°C,

pesu

2. vaihe 1,0 % peretikkahappoa (käytetty 10%:sena
tasapaino-perhappona)

1 tunti kuitumassan pak-
suus 12 %, 60°C

pesu

3. vaihe 1,0 % H_2O_2 :ta

2,0 % NaOH:ta 2,5 tuntia, kuitumassan
paksuus 12%, 60°C

pesu

b) keksinnön mukaisen menetelmän mukaisesti:

1. vaihe 2,2 % H_2O_2 :ta

2,2 % NaOH:ta 1,5 tuntia, kuitumas-
san paksuus 18%, 60°C,

pesu

2. vaihe 1,0 % H_2O_2 :ta

1,0 % peretikkahappoa

1 tunti, kuitumassan paksuus 12%,
60°C,

ei pesua, vaan sekoitetaan joukkoon:

3. vaihe 2,2 % NaOH:ta 2,5 tuntia, kuitumassan
paksuus 10%, 60°C

pesu

5 Kohdan a) mukaan saadaan valkoisuusaste 88,7
kohdan b) mukaan saadaan valkoisuusaste 88,4.

100 kg:n selluloosaa valkaisuun vaihtoehdon a)
mukaisesti käytettäessä kaupan olevaa 10 %:sta peretik-
kahappo-liuosta tarvitaan 8,5 kg jääetikkaa.

10 Jos sen sijaan käytetään keksinnön mukaisen
menetelmän mukaisesti (vaihtoehto b) seosta, jossa
on H₂O₂:ta ja peretikkahappoa (1:1), ja joka saatiin
antamalla H₂O₂:n (70 %) reagoida jääetikan kanssa
katalyyttisten määrien rikkihappoa läsnäollessa 60°C:ssa
15 ja reaktioajan ollessa 1 tunti, niin tällöin tarvi-
taan 100 kg:n selluloosaa valkaisuun ainoastaan 1,25 kg
jääetikkaa.

Esimerkki 2

20 Tällöin on tarkoitus valkaista pyökkisulfiit-
ti-tekokuituselluloosa valkaisujärjestyksen ollessa
PES-P-H (perhappo-peroksidi-hypokloriitti). Ilmoite-
tut prosenttiluvut ovat painoprosentteja.

a) Patenttijulkaisussa 22 19 505 kuvatun me-
netelmän mukaisesti:

25 1. vaihe 0,5 % peretikkahappoa, 1 tunti,
kuitumassan paksuus 12 %, 70°C.

pesu

2. vaihe 0,8 % H₂O₂:ta

6,0 % NaOH:ta 1,5 tuntia, kuitumassan
30 paksuus 10 %, 80°C,

pesu

b) keksinnön mukaisen menetelmän mukaisesti:

1. vaihe 0,5 % peretikkahappoa 1 tunti, kuitu-
massan paksuus 12 %, 70°C

35 0,8 % H₂O₂:ta

ei pesua, vaan sekoitetaan joukkoon:

2. vaihe 6,0 % NaOH:ta, 1,5 tuntia, kuitumas-
san paksuus 10 %, 80°C

pesu

5 3. vaihe 0,4 % NaOCl:ää 3 tuntia, kuitumassan
paksuus 10 %, 40°C

pesu

	<u>Tulokset</u>	<u>Vaihtoehto a)</u>	<u>Vaihtoehto b)</u>
10	valkoisuusaste (Elrepho F 6)	91,4	91,5
	✓-selluloosa %	90,9	90,3
	viskositeetti (mp)	126	128

15 Keksinnön mukaisen menetelmän mukaisesti saavu-
tetaan huomattavia säästöjä etikkahapossa. Vaihto-
ehdossa a) tarvitaan, käytettäessä 10 %:sta tasapai-
noperetikkahappoa 100 kg:n selluloosaa valkaisuun, 4,25
kg jääetikkaa.

20 Keksinnön mukaisen menetelmän mukaisesti
(vaihtoehto b) valmistetaan 100 kg:n selluloosaa
valkaisuun tarvittava H_2O_2 /peretikkahappo-seos (1,6:1)
 H_2O_2 :sta (50 %) ja jääetikasta katalyyttisten määrien
rikkihappoa läsnäollessa 60°C:ssa ja reaktioajan
ollessa 1 tunti, käyttämällä ainoastaan 0,88 kg etik-
kahappoa.

Patenttivaatimus.

Menetelmä selluloosan valkaisuiseksi käyttä-
mällä peroksidia alkalisessa ympäristössä ja orgaani-
5 sia perhappoja happamessa ympäristössä, jolloin per-
hapolla tapahtuvaa valkaisu vaihetta seuraa peroksidil-
la tapahtuva valkaisu vaihe, t u n n e t t u siitä,
että käytetään perhappoa, jonka perhappopitoisuus
on 5-40 paino-% ja jonka vetyperoksidipitoisuus
10 on 10-50 paino-%, ja jota valmistetaan orgaanisesta
karbonihaposta, jonka konsentraatio on 50-100 paino-%,
edullisesti 90-100 paino-%, antamalla reagoida vety-
peroksidin kanssa, jonka konsentraatio on 30-90 pai-
no-%, edullisesti 50-70 paino-%, mineraalihapon läsnä-
15 ollessa 20-100°C:een välisessä lämpötilassa, edul-
lisesti 50-80°C:ssa, ja perhapolla tapahtuvan val-
kaisuvaiheen jälkeen selluloosaa ei pestä, lisätään
peroksidilla tapahtuvan alkalisen valkaisu vaiheen
suorittamiseen tarvittava määrä alkalia vesipitoisena
20 liuoksena ja valkaisu peroksidilla suoritetaan lisää-
mällä enää peroksidia.

Patentkrav.

Förfarande för blekning av cellulosa under användning av peroxid i alkalisk fas och organiska persyror i sur fas, varvid efter blekningssteget med persyra följer ett blekningssteg med peroxid, k ä n n e t e c k n a t därav, att man använder en persyra, vilken har en persyrahalt av 5-40 vikt% och en väteperoxidhalt av 10-50 vikt% och som framställs genom omsättning av en organisk karbonsyra med en koncentration av 50-100 vikt%, företrädesvis 90-100 vikt%, med väteperoxid med en koncentration av 30-90 vikt%, företrädesvis 50-70 vikt i närvaro av en mineralsyra vid en temperatur mellan 20 och 100°C, företrädesvis från 50 till 80°C, varefter den efter blekningssteget med persyra icke tvättade cellulosan tillförs den för genomföring av det alkaliska blekningssteget med persyra erforderliga mängden alkali i form av en vattenlösning och blekningen med peroxid utförs utan ytterligare tillsats av peroxid.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

Julkisia suomalaisia patenttihakemuksia:-Offentliga finska patentansökningar: 1025/63.

Patenttijulkaisuja:-Patentskrifter: Suomi-Finland(FI) 59 274, 22 458.