



SUOMI-FINLAND
(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

(B) (11) KUULUTUSJULKAISU
UTLAGGNINGSSKRIFT

85510

C (45) Patenttöklöshet
Patent beklagat 27 01 1990
(51) Kv.1k.5 - Int.cl.5

D 21C 3/20, 11/00

(21) Patenttihakemus - Patentansökning	902675
(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag	29.05.90
(24) Alkupaivä - Löpdag	29.05.90
(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig	30.11.91
(44) Nähtäväsipanon ja kuul.julkaisun pvm. - Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad	15.01.92

(71) Hakija - Sökande

1. Kemira Oy, Helsinki, FI; Espoon tutkimuskeskus, PL 44, 02271 Espoo, (FI)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1. Mattila, Tapio, Haarakuja 5 B, 02320 Espoo, (FI)
2. Saari, Kari, Kaivosvoudintie 4 R 151, 01610 Vantaa, (FI)
3. Vuori, Antti, Itätuulenkuja 1 C 56, 02100 Espoo, (FI)

(74) Asiamies - Ombud: Berggren Oy Ab

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

Menetelmä alemman alifaattisen hapon ottamiseksi talteen
Förfarande för återvinning av lägre alifatisk syra

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Keksintö kohdistuu menetelmään alemman alifaattisen hapon, kuten muurahaishapon ottamiseksi talteen sellusta. Muurahaishappoa sisältävää sellua vakuumihihdute-taan ensin 70-100°C:ssa ja lopuksi vakuumihihdutettu sellu pestään kuumalla vedellä tai stripataan höyryllä 100-140°C:ssa.

Uppfinningen avser ett förfarande för återvinning av en lägre alifatisk syra, såsom myrsyra från cellulosa. Cellulosa innehållande myrsyra vakuumindunstas först vid 70 - 100°C och till slut tvät-tas den vakuumindunstade cellulosan med hett vatten eller strippas med ånga vid 100 - 140°C.

Menetelmä alemman alifaattisen hapon ottamiseksi talteen -
Förfarande för återvinning av lägre alifatisk syra

- 5 Tämä keksintö kohdistuu menetelmään alemman alifaattisen hapon ottamiseksi talteen tällä orgaanisella hapolla suoritettun keiton sellusta.

- 10 Muurahaishappoa on aikaisemmin otettu talteen muurahaishapolla suoritettun sellukeittoprosessin sellusta pesemällä sellu vedellä ja ottamalla muurahaishappo talteen saadusta laimeasta muurahaishappovesiliuoksesta tislaamalla. Tämän menetelmän haittapuolena on paitsi laimean hapon väkevöinnin vaatima vaikea tislaus ja sen aiheuttama suuri kustannus
- 15 myös se, että selluun jää esteröitynyttä muurahaishappoa. Parhaimmillaankin selluun jää puhdasvesipesun jälkeen muurahaishappoa n. 3 paino-% sellusta, kun hyväksyttävä muurahaishappopitoisuus sellussa on 1-2 paino-% sellusta ja tälle tasolle pääseminen vaatii hyvin suuria pesuvesimääriä sellun määrään nähden.
- 20

- Esillä olevan keksinnön tarkoituksena on poistaa tässä tunnetussa menetelmässä esiintyvät epäkohdat ja aikaansaada menetelmä alemman alifaattisen hapon ottamiseksi talteen
- 25 tällä orgaanisella hapolla suoritettun keiton selluloosasta niin, että hapon määrä sellussa saadaan hyväksyttävälle tasolle erittäin taloudellisesti ja ilman, että selluun jäisi mitään merkittäviä määriä esteröitynyttä muurahaishappoa.

- 30 Keksinnön pääasialliset tunnusmerkit ilmenevät oheisista patenttivaatimuksista.

- 35 Keksinnön mukaisessa menetelmässä alempi alifaattinen happo, kuten muurahaishappo poistetaan kahdessa vaiheessa, ensin tyhjöhaihdutuksella korotetussa lämpötilassa ja tämän jälkeen pesulla tai vesihöyrystrippauksella.

Vakuumihaihdutus suoritetaan edullisesti n. 70-100°C:ssa ja höyrystrippaus on edullista suorittaa 100-140°C:ssa, kaikkein edullisimmin 110-120°C:ssa.

- 5 Keksinnön mukaisen menetelmän ensimmäisessä vaiheessa eli vakuumihaihdutuksessa saadaan yli 90 paino-% haposta talteen väkevänä, suoraan happokiertoon kelpaavana happona. Kun sellua tämän jälkeen pestään tai vesihöyrystripataan, saadaan puhdasta sellua, joka sisältää sidottua happoa 1-2
- 10 paino-% sellusta laskettuna ja vapaata happoa alle 0,5 paino-% sellusta laskettuna.

- Keksinnön mukaisella menetelmällä voidaan käsitellä sellaisen sellukeittoprosessin sellua, jossa keitossa on käytetty
- 15 jotakin alempaa alifaattista happoa, kuten muurahaishappoa, etikkahappoa tai propionihappoa.

Keksintöä selostetaan seuraavassa lähemmin esimerkkien avulla.

20

Esimerkki 1

- Pyöröhaihduttimeen panostettiin 63,2 g muurahaishapposelluloosaa, jonka kuiva-ainepitoisuus oli 18,45 paino-% ja muurahaishappopitoisuus (vapaa + sidottu) n. 390 paino-%
- 25 kuiva-aineesta. Lämpötila nostettiin 70°C:een ja muurahaishappoa haihdutettiin 2 h ajan 14 mbaarin paineessa. Tuotteeksi saatiin 14,1 g muurahaishapposelluloosaa, jonka kuiva-ainepitoisuus oli 82,75 paino-% ja joka sisälsi 10,3 paino-% vapaata ja 9,5 paino-% sidottua muurahaishappoa
- 30 kuiva-aineen määrästä. Väkevää muurahaishappoa (89,7 paino-%) saatiin talteen 49,0 g.

- Vakuumihaihdutettu muurahaishapposelluloosa panostettiin putkireaktoriin. Reaktorin lämpötila nostettiin 120°C:een,
- 35 minkä jälkeen siihen syötettiin 4 h ajan 50 ml/h vettä 120°C:n lämpötilassa olevan höyrystimen kautta. Tuotteeksi saatiin 23,0 g muurahaishapposelluloosaa, jonka kuiva-ainepitoisuus oli 50,8 paino-% ja joka sisälsi 0,25 paino-%

vapaata sekä 1,58 paino-% sidottua muurahaishappoa kuiva-
aineen määrästä. Laimeaa muurahaishappoa (n. 1 paino-%)
saatiin talteen 180 g.

5 Esimerkki 2

Pyöröhaihduttimeen panostettiin 75,2 g propionihapposellu-
loosaa, jonka kuiva-ainepitoisuus oli 19,97 paino-% ja
propionihappopitoisuus (vapaa + sidottu) n. 400 paino-%
kuiva-aineesta. Lämpötila nostettiin 70°C:een ja propioni-
10 happoa haihdutettiin 2 h ajan 14 mbaarin paineessa. Tuot-
teeksi saatiin propionihapposelluloosaa, joka sisälsi 0,10
paino-% vapaata ja 0,11 paino-% sidottua propionihappoa
kuiva-aineen määrästä. Propionihappoa saatiin talteen
59,4 g.

15

Vakuumihaihdutettu propionihapposelluloosa panostettiin
putkireaktoriin. Reaktorin lämpötila nostettiin 120°C:een,
minkä jälkeen siihen syötettiin 4 h ajan 50 ml/h vettä
120°C:n lämpötilassa olevan höyrystimen kautta. Tuotteeksi
20 saatiin propionihapposelluloosaa, joka sisälsi alle 0,001
paino-% vapaata ja 0,01 paino-% sidottua propionihappoa
kuiva-aineen määrästä. Laimeaa propionihappoa saatiin tal-
teen 135 g.

25 Esimerkki 3

Pyöröhaihduttimeen panostettiin 131,1 g muurahaishapposellu-
loosaa, jonka kuiva-ainepitoisuus oli 18,45 paino-% ja
muurahaishappopitoisuus (vapaa + sidottu) n. 390 paino-%
kuiva-aineesta. Lämpötila nostettiin 70°C:een ja muurahais-
30 happoa haihdutettiin 2 h ajan 14 mbaarin paineessa. Tuot-
teeksi saatiin 25,5 g muurahaishapposelluloosaa, jonka
kuiva-ainepitoisuus oli 95,05 paino-% ja joka sisälsi 6,0
paino-% vapaata ja 10,1 paino-% sidottua muurahaishappoa
kuiva-aineen määrästä. Väkevää muurahaishappoa (88,1 pai-
35 no-%) saatiin talteen 103,5 g.

Vakuumihaihdutettu muurahaishapposelluloosa pestiin kahdesti
kuumalla (n. 90-95°C) vedellä. Vettä käytettiin kummallakin

- pesukerralla n. 8-kertainen painomäärä muurahaishapposelluloosan määrään verrattuna. Tuotteeksi saatiin 142,3 g muurahaishapposelluloosaa, jonka kuiva-ainepitoisuus oli 17,0 paino-% ja joka sisälsi 0,3 paino-% vapaata ja 2,4 paino-%
- 5 sidottua muurahaishappoa kuiva-aineen määrästä. Laimeaa muurahaishappoa (n. 1,2 paino-%) saatiin talteen 260 g.

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä alemman alifaattisen hapon ottamiseksi talteen tällä orgaanisella hapolla suoritettun keiton sellusta, **tunnettu** siitä, että mainittua happoa sisältävää sellua
5 vakuumihaihduitetaan korotetussa lämpötilassa ja lopuksi vakuumihaihdutettu sellu pestään kuumalla vedellä tai strippataan höyryllä.
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, **tunnettu**
10 siitä, että vakuumihaihdotus suoritetaan n. 70-100°C:ssa.
3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että höyrystrippaus suoritetaan 100-140°C:ssa.
- 15 4. Patenttivaatimuksen 3 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että höyrystrippaus suoritetaan 110-120°C:ssa.
5. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että vakuumihaihdotus suoritetaan
20 70°C:ssa n. 14 mbaarin paineessa parin tunnin ajan.
6. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että höyrystrippaus suoritetaan
25 120°C:isella höyryllä n. 4 tunnin ajan.
7. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että vakuumihaihduitetaan ja pestään kuumalla vedellä tai höyrystrippataan muurahais- tai propionihapposellua.

Patentkrav

1. Förfarande för återvinning av en lägre alifatisk syra
ur cellulosa från ett kok utfört med denna organiska syra,
kännetecknat av att cellulosa innehållande nämnda syra
5 vakuumindunstas vid förhöjd temperatur och till slut tvättas
den vakuumindunstade cellulosan med hett vatten eller strip-
pas med ånga.
2. Förfarande enligt patentkravet 1, **kännetecknat** av att
10 vakuumindunstningen utförs vid ca. 70 - 100°C.
3. Förfarande enligt patentkravet 1 eller 2, **kännetecknat**
av att ångstrippningen utförs vid 100 - 140°C.
- 15 4. Förfarande enligt patentkravet 3, **kännetecknat** av att
ångstrippningen utförs vid 110 - 120°C.
- 20 5. Förfarande enligt något av de föregående patentkraven,
kännetecknat av att vakuumindunstningen utförs vid 70°C vid
ett tryck på ca. 14 mbar ett par timmars tid.
- 25 6. Förfarande enligt något av de föregående patentkraven,
kännetecknat av att ångstrippningen utförs med ånga av en
temperatur på 120°C ca. 4 timmar.
- 30 7. Förfarande enligt något av de föregående patentkraven,
kännetecknat av att man vakuumindunstar och tvättar med hett
vatten eller ångstrippar myrsyra- eller propionsyracellulo-
sa.