



SUOMI—FINLAND

(FI)

**Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen**

**[B] (11) KUULUTUSJULKAISU
UTLÄGGNINGSSKRIFT 56713**

**C (45) Patentti myönnetty 10 03 1930
Patent meddelat**

(51) Kv.lk.*/Int.Cl.⁸ D. 21 G 9/10

(21) Patentihakemus — Patentansöknin	1407/71
(22) Hakemispäivä — Ansökningsdag	21.05.71
(23) Alkupäivä — Giltighetsdag	21.05.71
(41) Tullut julkiseksi — Blivit offentlig	26.11.71
(44) Nähtävöksiänon ja kuul.julkaisun pvm. — Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad	30.11.79
(32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus — Begärd prioritet	25.05.70
USA(US) 40429	

(71) International Paper Company, 220 East 42nd Street, New York,
N.Y. 10017, USA(US)

(72) Sunanda K. Roymoulik, Suffern, New York, USA(US)

(74) Berggren Oy Ab

(54) Menetelmä ligniinin poistamiseksi kemiallisesta massasta ja tämän
valkaisemiseksi - Förfarande för avlägsnande av lignin ur kemisk
massa och för blekning av denna

Esillä oleva keksintö koskee yksivaiheista menetelmää ligniinin poistamiseksi kemiallisista massoista ja niiden valkaisemiseksi.

Kaikissa nykyisissä paperimassatehtaissa käytetyissä tehdasmittakaavaisissa valkaisuusarjoissa on kolme-kuusi vaihetta. Näissä valkaisuusarjoissa kloori muodostaa muodossa tai toisessa valkaisuaineen pääaineosan. Muutamia käytetyistä klooripitoisista yhdisteistä ovat kloorikaasu, klooridioksidi ja natriumhypokloriitti. Vaikkakin nämä valkaisuusarjat ovat tehokkaita, on niillä määrättyjä haittoja. Päähaittana monivaiheisissa klooria käyttävissä valkaisuusarjoissa on haitallisten klooripitoisten jäteaineiden vapautuminen. Nykyisin suoritettaessa voimakkaita yrityksiä ilman ja veden saastumisen estämiseksi on kloorivapaa valkaisuusarja erittäin toivottava. Toisena haittana on se, että käytettäessä 5-6 vaiheista valkaisuusarjaa tulevat kemikaalikustannukset välttämättä sangen korkeiksi. Toinen näiden klooripitoisten yhdisteiden aikaansaama probleema on se, että ne hajottavat massan selluloosaosan, josta on seurauksena massan fysikaalisten ominaisuuksien huononeminen.

Tarkoituksella välttää ne vaikeudet, jotka sisältyvät klooria käyttäviin monivaiheisiin valkaisuusarjoihin, esitetään US-patentissa n:o 3 251 730 oleellisesti kloorivapaan massan käsittelyä

vesipitoisessa alkaalisessa liuoksessa, jota seuraa käsittely happella paineenalaisena korotetussa lämpötilassa. Em. US-patentissa esitetään, että tätä käsittelyä seurattaessa pienenee massan viskositeetti mahdollisimman vähäsen. On kuitenkin todettu, ettei tämä happi-alkali-sarja, samoin kuin muutkaan hapettavat valkaisuaineet, ole spesifisiä. Käsittely ei nimittäin kohdistu ainoastaan niihin kromoforisiin ryhmiin, jotka ovat peräisin kemiallisesti modifioidusta ligniinistä, vaan myös molekyylin hiilihydraattiosaan, selluloosaan ja hemiselluloosaan, josta on seurauksena massan hajoaminen, joka voidaan todeta polymeroimisasteen pienenemisenä. Tästä seurauksena tapahtuu massan lujuuden, saannon ja viskositeetin pieneneminen.

Eräs yritys välttää edellämainitut vaikeudet happi-alkali-valkaisussa on esitetty US-patentissa n:o 3 384 533, jossa on esitetty, että katalysaattorin, esimerkiksi magnesiumkarbonaatin, käyttö auttaa välttämään liian suurta massan hajoamista. Magnesiumkarbonaatin käyttö aikaansaa kuitenkin magnesium- ja karbonaatti-ioneja vesijärjestelmään. Koska näitä ioneja ei esiinny tavallisessa kemiallisessa massanvalmistusmenetelmässä sen paremmin sulfaatti- kuin sulfiittimenetelmässäkään, voivat ne ajanmittaan aikaansaada kars-tan muodostumisen käsittelylaitteisiin. Veden uudelleenkierrättäminen voi tästä seurauksena tulla mahdottomaksi.

Esillä olevan keksinnön tarkoituksena on aikaansaada menetelmä ligniinin poistamiseksi kemiallisista massoista ja niiden valkaisemiseksi samalla kun massan selluloosan hajoaminen ja depolymeroiminen tehdään mahdollisimman pieneksi ja keksinnön pääasialliset tunnusmerkit ilmenevät oheisesta patenttivaatimuksesta 1.

Keksinnön mukainen menetelmä toteutetaan edullisesti saattamalla jauhamaton, keitetty kemiallinen massa, joka on valmistettu joko sulfaatti- tai sulfiitti-menetelmällä ja jonka väkevyys on 3-35 paino-% uunikuivana massana laskettuna, reagoimaan hapen kanssa lämpötilassa noin $70-140^{\circ}\text{C}$ ja paineessa noin $4,218-9,139 \text{ kg/cm}^2$ noin 1/2-8 tunnin ajan, jolloin läsnä on vähintään 0,2 % massan painosta laskettuna "suojaavaa yhdistettä", joka on valittu ryhmästä, jonka muodostavat polysulfidit, joiden kaava on Na_2S_x , jossa x on kokonaisluku 2-4 tai $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$.

Termi "suoja-aine" tarkoittaa tässä selityksessä joko hapettavaa tai pelkistävää ainetta, joka kykenee estämään massan selluloosaosan hajoamisen tai depolymeroitumisen reaktion avulla karbonyyli-pääteryhmien kanssa, jolloin ne muuttuvat joko hydroksyyli-ryhmiksi pelkistävää ainetta käytettäessä tai karboksyyli-ryhmiksi hapettavaa ainetta käytettäessä.

On edullista, että keksinnön mukainen menetelmä suoritetaan lämpötilassa noin 90° - 110°C ja vielä edullisemmin lämpötilassa noin 95 - 105°C , ja kaikkein edullisimmin lämpötilassa 100°C . On edullista, että paine pidetään reaktion aikana välillä noin $6,327 \text{ kg/cm}^2$ - $7,733 \text{ kg/cm}^2$, ja vielä edullisemmin arvossa noin $7,03 \text{ kg/cm}^2$. On tietysti luonnollista, että reaktioaika sekä reaktiolämpötila ja paine riippuvat kaikki toisistaan, samoin kuin käytetyn massan laadusta, massan lopullisesta käyttötarkoituksesta ja tarpeesta suoritaa kompromissi ligniininpoistoasteen ja selluloosan hajoamisasteen välillä.

Natriumhydrosulfiittia käytettäessä suojaa-aineena suojaa se, koska se on pelkistävä aine, selluloosan karbonyyli-pääteryhmät hajoamiselta muuttamalla ne alkoholiryhmiksi. Natriumpolysulfidia suojaa-aineena käytettäessä stabiloi se, koska se on hapettava aine, selluloosan hajoamista vastaan muuttamalla karbonyyli-pääteryhmät karboksyyli-ryhmiksi. Na_2S_4 on edullisin polysulfidi.

Joko natriumhydrosulfidin tai natriumpolysulfidin väkevyyden tulee olla vähintään noin 0,2% massan painosta laskettuna. Sen tulee kuitenkin olla edullisesti noin 2-10%. 10%:n arvo on taloudellinen yläraja. Yli 10%:n väkevyyksiä voidaan käyttää, mutta mitään lisäetuja ei tällöin saavuteta.

Menetelmän eräs tärkeä etu on se, että koska suojaa-aineet sisältävät ainoastaan natrium- ja rikki-ioneja, joista kumpaakin käytetään tavapomaisissa sulfiitti- tai sulfaatti-keittomenetelmissä, voidaan käsittelyn jäteaine syöttää takaisin kemialliseen talteenottojärjestelmään, jolloin estetään sellainen jäteaine-virtaus, joka esiintyisi jos poistuva aine johdetaan tavanomaiseen tapaan vesiin.

Natriumhydroksidia voidaan käyttää noin 1-5%:n väkevyydessä keksinnön mukaisessa menetelmässä. Natriumhydroksidia voidaan käyttää edullisesti käsiteltäessä sellaisia massoja, joiden ligniinipitoisuus on suuri, esimerkiksi 5% tai suurempi, reaktionopeuden lisäämiseksi tai käytettäessä $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ tai Na_2S_x alhaisissa väke-

vyyksissä, nimittäin väkevyydessä 2% tai sen alapuolella. Jos suoja-
aineen väkevyys on kuitenkin 2% tai sen yläpuolella, on tarpeetonta
käyttää natriumhydroksidia.

Seuraavat esimerkit kuvaavat keksinnön mukaista menetelmää.

Kaikissa alempana esitetyssä neljässä esimerkissä hapetettiin
100 g:n näyte lehtipuumassaa, joka oli valmistettu voimamassamene-
telmällä ja pesty tämän jälkeen deionisoidulla vedellä, sähköisesti
kuumennetussa painereaktorissa esimerkeissä esitetyissä olosuhteissa.

Esimerkki 1

Reaktiolämpötila	100°C
Reaktiopaine (O_2)	7,03 kg/cm ²
Reaktioaika	3 tuntia
Massan väkevyys	20-22%
$Na_2S_2O_4$ (hydrosulfiitti)	2% uk (uunikuivasta) massasta
NaOH	2% uk massasta

Esimerkki 2

Reaktiolämpötila	100°C
Reaktiopaine (O_2)	7,03 kg/cm ²
Reaktioaika	5 tuntia
Massan väkevyys	20-22%
Na_2S_4 (polysulfidi)	2 uk massasta
NaOH	2% uk massasta

Esimerkki 3

Reaktiolämpötila	100°C
Reaktiopaine (O_2)	7,03 kg/cm ²
Reaktioaika	2 tuntia
Massan väkevyys	20-22%
$Na_2S_2O_4$	2,5% uk massasta

Esimerkki 4

Reaktiolämpötila	100°C
Reaktiopaine (O_2)	7,03 kg/cm ²
Reaktioaika	5 tuntia
Massan väkevyys	20-22%
Na_2S_4	5% uk massasta

Esimerkkien 1-4 mukaisesti käsiteltyjen massojen viskositeetti
(Tappi T230 su-66), Kappaluku (Tappi T236 m-60) ja valkoisuus

(Tappi T217 m-48) määrättiin ja verrattiin käsittelemättömän massan vastaaviin arvoihin. Tulokset on esitetty alla olevassa taulukossa 1.

Taulukko 1

	Käsittelemätön	Käsitelty			
		Esim. 1	Esim. 2	Esim. 3	Esim. 4
Kappaluku	14,8	7,4	6,3	8,4	8,6
Viskositeetti (sentipoisea)	26,74	19,31	19,96	19,4	16,68
Valkoisuus (%)	32,4	49,3	57,0	43,0	43,0

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä ligniinin poistamiseksi kemiallisesta massasta ja sen valkaisuiseksi samalla kun vähennetään selluloosan hajoamista, jolloin massa, jonka väkevyys on välillä noin 3-35 %, saatetaan reagoimaan hapen kanssa suoja-aineen läsnäollessa, jonka väkevyys on noin 0,2-10 % massan painosta laskettuna, t u n n e t t u siitä, että tämä suoja-aine on valittu ryhmästä, jonka muodostavat $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ja Na_2S_x , jolloin x on kokonaisluku 2-4, sopivimmin natriumhydroksidin läsnäollessa noin 0,5-5 % määrässä laskettuna massan painosta.
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että reaktio suoritetaan lämpötilassa noin 70-140°C ja edullisesti lämpötilassa 95-105°C.
3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että reaktio suoritetaan paineessa noin 4,2-9,1 kp/cm².
4. Patenttivaatimuksen 1, 2 tai 3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että reaktioaika on 1/2-8 tuntia.
5. Jonkin patenttivaatimuksen 1, 2, 3 tai 4 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että reaktio suoritetaan siten, että läsnä on noin 0,5-5 % natriumhydroksidia massan painosta laskettuna ja että suoja-aineen väkevyys on 2 % tai pienempi massan painosta laskettuna.
6. Jonkin patenttivaatimuksen 1, 2, 3 tai 4 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että suoja-aine on Na_2S_4 ja että sen väkevyys on 2 % tai sen yläpuolella massan painosta laskettuna.
7. Jonkin patenttivaatimuksen 1, 2, 3 tai 4 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että suoja-aine on $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ja että sen väkevyys on 2 % tai sen yläpuolella massan painosta laskettuna.
8. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että massa valmistetaan sulfaatti- tai sulfiittimenetelmällä ja että poistuva aine otetaan talteen reaktion jälkeen hapen ja suoja-aineen kanssa.

Patentkrav

1. Förfarande för delignifiering och blekning av kemisk massa så att cellulosanedbrytning i massan samtidigt minskas, varvid massan i en konsistens av mellan ca 3-35 % bringas att reagera med syre i närvaro av ett skyddsämne vid en koncentration av ca 0,2-10 % räknat på massans vikt, k ä n n e t e c k n a t av att detta skyddsämne väljes ur en grupp, som omfattar $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ och Na_2S_x , där x är ett heltal av mellan 2 och 4, lämpligen i närvaro av natriumhydroxid vid en koncentration av 0,5-5 % räknat på massans vikt.
2. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att reaktionen utföres vid en temperatur av ca 70-140°C och företrädesvis 95-105°C.
3. Förfarande enligt patentkravet 1 eller 2, k ä n n e t e c k n a t därav, att reaktionen utföres vid ett tryck av ca 4,2-9,1kp/cm².
4. Förfarande enligt patentkravet 1, 2 eller 3, k ä n n e t e c k n a t därav, att reaktionstiden väljes till mellan ca 1/2 h och ca 8 h.
5. Förfarande enligt något av de föregående patentkraven, k ä n n e t e c k n a t därav, att reaktionen utföres i närvaro av ca 0,5-5 % natriumhydroxid och att skyddsämnets koncentration avpassas till 2 % eller lägre räknat på massans vikt.
6. Förfarande enligt något av patentkraven 1-4, k ä n n e t e c k n a t därav, att såsom skyddsämne användes Na_2S_4 i en koncentration av 2 % eller högre räknat på massans vikt.
7. Förfarande enligt något av patentkraven 1-4, k ä n n e t e c k n a t därav, att såsom skyddsämne väljes $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ i en koncentration av 2 % eller högre räknat på massans vikt.
8. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att massan framställles enligt sulfat- eller sulfitprocessen och att behandlingsvätskan återvinnes efter reaktion med syre och nämnda skyddsämne.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

Patenttijulkaisuja:-Patentskrifter: Suomi-Finland(FI) 50 551 (D 21 C 9/10).
USA(US) 3 384 533 (162-65).

Muita julkaisuja:-Andra publikationer: Svensk Papperstidning 68 (1965), no 10,
p. 373-4.