



SUOMI—FINLAND

(FI)

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

**[B] (11) KUULUTUSJULKAISU
UTLÄGGNINGSSKRIFT 58521**

C (45) Patentti myönnetty 10.02.1981
Patent meddelat

(51) Kv. Ik.³/Int. Cl.³ D 21 C 3/06

(21) Patentihakemus — Patentansöknin	752508
(22) Hakemispäivä — Ansökningsdag	05.09.75
(23) Aikupäivä — Giltighetsdag	05.09.75
(41) Tulut julkaistui — Blivit offentlig	07.03.76
(44) Nähtävöksiapanen ja kuul.julkaisun pvm. — Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad	31.10.80
(32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus — Begärd prioritet	06.09.74
Ruotsi-Sverige(SE) 7411268-1	

(71) Kopparfors Aktiebolag, 816 00 Ockelbo, Ruotsi-Sverige(SE)

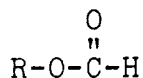
(72) Sigbjörn Holgersson, Gävle, Ruotsi-Sverige(SE)

(74) Berggren Oy Ab

(54) Tapa selluloosasaannon lisäämiseksi puuta sulfiittimenetelmän avulla keitetessä - Sätt att öka cellulosautbytet vid sulfitkokning av ved

Selluloosaa normaalisti sulfiittimenetelmällä keitetessä liukenee ligniinin ohella myös suurin osa raaka-aineen hemiselluloosaa ja joskus liukenee myös pienempi määrä alfa-selluloosaa. Pääasiallisesti puhdas alfa-selluloosatute voi olla toivottava niissä tapauksissa, joissa massa käytetään viskoosin valmistukseen, mutta paperimassasta puheen ollen merkitsee hemiselluloosan poistaminen säännöllisesti ainoastaan saantomenetystä.

Nyt on osoittautunut, että sekä massan saanto että massan lujuus lisääntyvät mikäli keittonesteeseen lisätään pieniä määriä heksyylialkoholin tai substituoimattomien tai metyyliisubstituoitujen norbornyylialkoholien, edullisesti 2-norbornyylialkoholien, muurahaishappo-estereitä (formiaatteja). Formiaateilla on yleinen kaava:

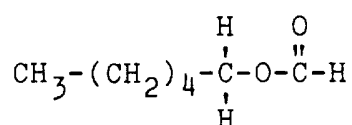


jossa R on täten heksyyli-ryhmä, substituoimaton tai metyyliisubstituoitu norbornyyli-ryhmä.

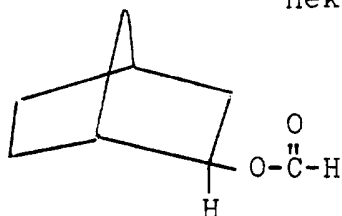
Keksinnön mukaisen tavan muodostaa näin ollen sellainen, että vähintään yhtä edellä mainittua formiaattia lisätään ennen puun kyllästämistä keittonesteellä tähän keittonesteseen määrässä vähintään 0,02 moolia, edullisesti vähintään 0,1 moolia, laskettuna tonnia kohden kuivaa puuta. Yleensä on riittävää lisätä yhtä näistä aineista, mutta voidaan myös lisätä kahta tai useampaa. Lisäys tapahtuu edullisesti välittömästi ennen keittonesteen lisäämistä kattilaan sopivasti vesidispersio muodossa käyttäen ei-ioniaktiivista dispergoimisainetta. Formiaatti tai formiaatit voidaan kuitenkin edullisesti liuottaa ennen dispergoimista esim. tärpättiin, kymeeniin tai dietyyliibentseeniin. Edellä esitetty alinta lisättävää määrää 0,02 moolia voidaan pitää rajana, jonka alapuolella ei voida olettaa tapahtuvan huomattavaa vaikutusta. Keksinnön mukaisista käyttökelpoisista aineista ovat endofenkyyliformiaatti ja ekso-norbornyyli-formiaatti osoittautuneet erittäin tehokkaiksi.

Tätä uutta sulfiittikeittomenetelmää voidaan erikoisesti soveltaa käytettäessä lähtöaineena kuusta, mutta myös muita havupuulajeja voidaan käyttää, esim. mäntyä, ja menetelmää voidaan myös soveltaa lehtipuuhun, esim. koivuun, kun tätä keitetään yhdessä havupuun kanssa.

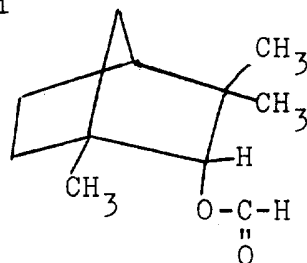
Esimerkkinä sellaisista sopivista formiaateista, joilla on edellä mainittu yleinen kaava, voidaan esittää seuraavat aineet:



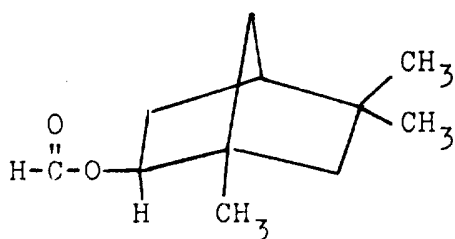
Heksyyli-formiaatti



Ekso-norbornyyli-formiaatti



Endofenkyyliformiaatti



Ekso-isofenkyyliformiaatti

Millä tavoin nämä formiaatit vaikuttavat edullisesti sulfiittikeitossa ei ole vielä täysin selvää, mutta tähän asti suoritettut havainnot viittaavat siihen, että nämä aineet vastustavat ligniinin kondensoitumista. Keittonesteen tarkoituksena on keiton aikana saattaa sulfonoinnin avulla puun ligniini liukenemaan. Tällöin hajoavat ligniinin hiili-happosidokset ja muodostuu reaktiokykyisiä, nopeasti sulfonoituvia välituotteita, jotka ovat bentsyliumionityyppisiä tai joilla on kinonimetidirakenne. On tunnettua, että näiden lajien sulfonointuminen tapahtuu samanaikaisesti ligniinin kondensoitumisreaktioiden kanssa, jolloin bentsyliumionit tai kinonimetidit reagoivat (olosuhteista riippuen) aromaattisen substituution välityksellä jonkin toisen fenyylipropaaniyksikön kanssa. Tällöin muodostuu uusi stabiili hiili-hiilisidos, ja menetelmä aikaansaa täten ligniinin molekyyli-suuruuden kasvun. Tämä ligniinikondensaatio vastustaa täten haluttua liuottavaa vaikutusta, joka keittohapolla on sulfonoivan vaikutuksensa johdosta.

Kokeiden avulla on selvitetty, että formiaatit hydrolysoituvat nopeammin tai hitaammin sulfiittikeitossa vallitsevissa olosuhteissa vastavaksi alkoholiksi ja muurahaishapoksi. Muodostuneen muurahaishapon oletetaan vaikuttavan estävästi edellä mainittuun ligniinin kondensaatioreaktioon ja tämän voidaan ajatella tapahtuvan kahdella eri tavalla. Toinen tapa tarkoittaa sitä, että muurahaishappo vaikuttaa suoraan pelkistysaineena ja pelkistää täten osan edellä mainituista bentsyliumioneista tai kinonimetideistä. (Analogiset reaktiot ovat tunnettuja). Muodostuneessa pelkistystuotteessa ei voi tapahtua kondensaatiota siten kuin edellä on esitetty bentsyliumionien tai kinonimetidien kysymyksessä ollessa. Toinen ajateltavissa oleva vaikutusmekanismi, joka johtuu myös muurahaishapon pelkistävästä vaikutuksesta, sisältää sen, että muurahaishappo muodostaa keittonesteen kanssa tiosulfaattia. Johtuen voimakkaasta nukleofiilisuudestaan reagoivat sitten tiosulfaatti-ionit erittäin nopeasti bentsyliumionien tai kinonimetidien kanssa, jolloin estetään näissä tapahtuva edellä mainittu ligniinin kondensaatio.

Muurahaishappoa esiintyy normaalisti keittonesteessä vähäisessä, mutta kuitenkin vaihtelevassa määrässä. Yhdessä edellä mainittujen formiaattien kanssa voi tällä muurahaishapolla olla edullinen vaikutus mikäli sen väkevyys ei ole niin suuri, että haitalliset sivuvaikutukset tulevat vallitseviksi. Muurahaishapon lisääminen yhdessä

formiaatin kanssa voi tämän johdosta olla suuressa määrin edullinen siinä tapauksessa, että luonnollisesti esiintyvä muurahaishappomäärä keittonesteessä on erittäin alhainen. Muurahaishapon ylimääräisen lisäyksen tulee kuitenkin normaalisti olla pienemmän kuin 25 % lisäytystä formiaattimäärästä.

Mainittujen aineiden lisäyksen on osoitettu antavan parhaan tuloksen mikäli keittonesteen kokonais SO_2 -pitoisuus on enemmän kuin 1,5 kertaa suurempi kuin sen sidotun SO_2 :n pitoisuus. Tämä tarkoittaa sitä, että keksintöä voidaan soveltaa ei ainoastaan tavanomaisessa keitossa käyttäen hapanta sulfiittia, vaan myös nykyaikaisessa bisulfiittikeitossa, esim. magnesiumbisulfiittikeitossa.

Keksinnön mukaista tapaa kuvataan seuraavassa toteuttamisesimerkkien avulla. Kaikki keitot hapanta sulfiittia käyttäen ovat suoritettut laboratoriomittakaavassa, mutta käsittelytapa on suoraan siirrettävissä tehdasmittakaavaan. Bisulfiittikeittoesimerkit on otettu suoraan tehdasmittakaavasta jatkuvia keittokattiloita käytettäessä.

Laboratoriokokeissa täytettiin 8 litran laboratoriokeittokattila kuivalla kuusilastulla (kuivapaino noin 1 kg) ja 4 litralla esikuumennettua keittohappoa, joka sisälsi 6,0 % kokonais SO_2 :ta ja 1,7 % CaO :hon sitoutunutta SO_2 :ta. Lähtölämpötila oli 60°C . Jokaista keittoa edelsi 2 tunnin pituinen kyllästysjakso, jolloin lämpötila nostettiin vähitellen arvoon 80°C . Kyllästysjakson jälkeen lisättiin lämmönjohtamista siten, että lopullinen keittolämpötila, noin 130°C , saavutettiin 5 tunnin kuluttua keiton alkamisesta. Kokonaiskeittoaika vaihteli eri kokeissa. Keittoajan päätyttyä seurasi kaasutus ja keiton keskeytys tavanomaisella tavalla. Kunkin erillisen keiton saanto määrättiin punnitsemalla tarkasti tunnetun kuivapitoisuuden omaavat lastut sekä pesemällä, defibroimalla, kuivaamalla ja punnitsemalla valmistettu massamäärä.

Koko koesarjan aikana käytettiin yhtenäistä lastulaatua, mutta sen seikan tarkistamiseksi, etteivät mitkään käsittelyajan vaihteluiden aikaansaamat muutokset vaikuttaneet tulokseen, suoritettiin koko koejakson aikana tasaisin väliajoin nollakeitto lisäämättä saantoa suurentavia aineita. Kaikki nämä nollakeitot osoittivat keskenään erittäin hyvää vastaavaisuutta ja niistä saatiin keskimäärin seulomatonta massaa 51,4 %:n saannolla kappaluvun ollessa 40. Valkoisuus oli 64 %

SCAN. Keittoaika oli keskimäärin 9,0 tuntia. Käytettäessä kaikkia seuraavassa taulukossa I esitettyjä kokeita sekoitettiin 100 osaa formaattia, 3 osaa muurahaishappoa ja 30 osaa ei-ioniaktiivista dispergoimisainetta ja seosta sekoitettiin vedessä suhteessa 1:20. Vesidispersio sekoitettiin keittohapon kanssa välittömästi ennen tämän lisäämistä kattilaan.

Taulukko I

Esimerkin n:o	1	2	3
Lisäaine	Ekso-isofenkyyliformiaatti	Endofenkyyliformiaatti	Ekso-norbornyyliformiaatti
Lisäys, g tonnia kohden kuivaa puuta	24	96	noin 10 000
Keittoaika, tuntia	8,5	8,5	9,1
Kappaluku	38	40	35
Valkoisuus, SCAN	69,5	70,0	69,5
Seulomattoman massan saanto, %	55,5	57,2	56,2

Kokeet, käyttäen jatkuvaa bisulfiittikeittoa suurmittakaavassa, suoritettiin käyttäen oheenliitetyssä piirustuksessa kaaviollisesti esitettyä laitteistoa, ja menettelytapa oli seuraava:

Kuusilastuja syötettiin lastusäiliöstä A lastujen syöttölaitteen B avulla (muodostettu siipipyöräsyöttölaitteeksi) ja matalapainehanan C (so. kennosyöttäjän) kautta höyrystysäiliöön D, jonka muodosti makaava sylinteri, jossa oli vaakasuora syöttöruuvi. Tuoretta höyryä johdettiin alhaaltapäin lastutulpan lävitse niin, että höyrytyssäiliössä ylläpidettiin painetta noin 1,5 aty. Viipymisaika höyrystäessä oli 2-4 min. Höyryä, joka oli sekoitettuna lastuista poistetun ilman kanssa, johdettiin ulkoilmaan lastusuppilon kautta sen vuotaessa matalapainehanan ja lastujen mittalaitteen kautta, mutta sitä voitiin poistaa myös säädetyissä määrissä höyrytysastiasta erikoisen ilmastointijohdon kautta.

Höyrytysastiasta lastut johdettiin lastujohdon E kautta alas korkeapainehanaan F ja pakattiin tässä kiertävän keittonesteen avulla siihen hanakammioon, joka tässä tapauksessa oli pystysuora. Kun tämä kammio oli joutunut hanan pyörimisen johdosta vaaka-asentoon, lisättiin lisää keittonestettä, joka huuhtoi ulos lastut ja siirsi ne ylä-

erottajaan G. Yläerottaja on vinosti makaava sylinteri, jossa on keskeinen ruuvi lastujen ja hapon kuljettamiseksi, ja sylinterin alaosassa on seula sen hapon poistamiseksi, joka kiertää korkeapainehanan lävitse. Höyrytettyjen lastujen kyllästäminen tapahtui matkalla korkeapainehanasta yläerottajan poistopäähän noin 3 minuutin kuluessa lämpötilassa 110°C ja paineessa 12 aty. Lipeähöyryjen avulla lämpötilaan noin 90°C kuumennettua keittonestettä johdettiin järjestelmään yläerottajan kohdalla sellaisessa määrässä, että puun ja keittonesteen suhde säädettiin arvoon 1:2. Keittohappo sisälsi noin 8,5 % kokonais SO_2 :ta ja 4,2 % MgO :hon sidottua SO_2 :ta.

Yläerottajasta pudotettiin lastut ja happo alas keittokattilan H höyrytilaan. Kattila oli pystysuora sylinteri, jonka halkaisija oli 4 m ja korkeus 48 m, joten sen tilavuus oli täten 600 m^3 ja vuorokausikapasiteetti esim. 330 tonnia massaa. Kattilan ylempää puoliskoa käytettiin varsinaiseen keittämiseen ja alaosaa vastavirtapesuun suhteellisen korkeassa lämpötilassa.

Höyrytilaan johdettiin suoraa höyryä siten, että keittokattilan tilavuus kuumennettiin erittäin nopeasti täyteen keittolämpötilaan, joka tässä tapauksessa oli $158\text{--}160^{\circ}\text{C}$. Keittovyöhykkeen J loppuosassa poistettiin lipeä johdon K kautta ja palautettiin talteenottoon. Alapuolessa sijaitsevassa pesuvyöhykkeessä L pestiin massa vedellä, joka johdettiin johdon M kautta, ja pesty massa poistettiin poistojohdon N kautta kattilan pohjalta.

Kolmesta seuraavassa taulukossa II esitetystä toteuttamisesimerkistä toteutettiin yksi ilman lisäyksiä (vertailukoe) ja kaksi koetta lisäämällä 50 g endofenkyyliformiaattia (EFF) tonnia kohden kuivaa puuta. Samalla tavoin kuin edellä esitetystä laboratoriokokeesta dispergoitiin formiaatti (toisessa tapauksessa yhdessä 3 %:n kanssa muura-haishappoa) veteen ei-ioniaktiivisen dispergoimisaineen avulla ja dispersio lisättiin keittohappoon välittömästi ennen korkeapainehanaa. Kokeen tulokset ilmenevät seuraavasta taulukosta II.

Taulukko II

Esimerkin n:o	4	5	6
Lisäys g tonnia kohden kuivaksi ajateltua puuta	Ei lisäystä	50 g puhdasta EFF	50 g puhdasta EFF + 3 % muu- rahaishappoa
Keittohapon KSO ₂ %	8,5	8,5	8,5
"	4,0	4,0	4,0
Kappaluku	45	45	45
Katkeamispituus, 40°SR m	8500	8700	9600
Katkeamispituus, 20 mi- nuutin jauhamisajan jälkeen m	6600	6800	8500
Repäisyjuuus katkeamis- pituuden ollessa 8000 m g	85	90	101
Valkoisuus SCAN	69	72	75
Seulomattoman massan saanto %	53,0	56,0	57,5

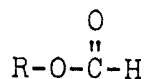
Kokeita tehdasmittakaavassa suoritettiin myös lisäämällä heksyyli-
formiaattia (HF) yhdessä 3 %:n kanssa muurahaishappoa formiaatin pai-
nosta laskettuna. Tulokset ilmenevät seuraavasta taulukosta III, jos-
sa on esitetty samat vertailukokeet kuin edellä.

Taulukko III

Esimerkin n:o	4	7	8
Lisäys g per tonnia kuivak- si ajateltua puuta	Ei lisäystä	50 g HF + 3 % muurahais- happoa	100 g HF + 3% muurahais- happoa
Keittohapon KSO ₂ %	8,5	8,5	8,5
" SSO ₂ %	4,0	4,0	4,0
Kappaluku	45	45	45
Katkeamispituus, 40° SR m	8500	8600	9300
Katkeampispituus, 20 mi- nuutin jauhamisajan jälkeen m	6600	6800	8300
Repäisyjuuus katkeamis- pituuden ollessa 8000 m g	85	87	99
Valkoisuus SCAN	69	71	74
Seulomattoman massan saanto %	53,0	55,8	57,3

Patenttivaatimukset

1. Tapa puuta sulfiittimenetelmällä keitetessä, t u n n e t t u siitä, että vähintään yhtä muurahaishappoesteriä (formiaattia), jolla on yleinen kaava



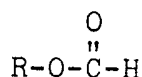
jossa R on heksyyli-ryhmä tai substituoimaton tai metyyli-substituoitu norbornyyli-ryhmä, ja mahdollisesti myös muurahaishappoa lisätään ennen puun kyllästämistä keittonesteeseen määrässä vähintään 0,02 moolia ja edullisesti vähintään 0,1 moolia laskettuna tonnia kohden kuivaksi ajateltua puuta.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen tapa, t u n n e t t u siitä, että muurahaishappoa lisätään korkeintaan 25 % lisätyn formiaatin painosta laskettuna.

3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen tapa, t u n n e t t u siitä, että formiaatti ennen lisäystä dispergoidaan veteen ei-ioni-aktiivisen dispergoimisaineen avulla.

Patentkrav

1. Sätt vid sulfittkokning av ved, k ä n n e t e c k n a t av att minst en myrsyraester (ett formiat) med den allmänna formeln



där R betecknar en hexylgrupp eller en osubstituerad eller metyl-substituerad norbornylgrupp, och eventuellt även myrsyra före vedens impregnering med kokvätska sättes till kokvätskan i en mängd av minst 0,02 mol, företrädesvis minst 0,1 mol, räknat per ton torr-tänkt ved.

2. Sätt enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t av att myrsyra tillsättes i en mängd av högst 25 %, räknat på det tillsatta formiatets vikt.

3. Sätt enligt patentkravet 1 eller 2, k ä n n e t e c k n a t av att formiatet före tillsättningen dispergeras i vatten med hjälp av ett nonjonaktivt dispergeringsmedel.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

