

NORGE



**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

Utlekningsskrift nr. 123511

Int. Cl. D 21 c 1/06 Kl. 55b-1/10

Patentsøknad nr. 168.089 Inngitt 10.5.1967

Løpedag -

Søknaden alment tilgjengelig fra 1.7.1968

Søknaden utlagt og utlegningsskrift utgitt 29.11.1971

Prioritet begjært fra: 14.5.1966 Storbritannia,
nr. 21514/66

Domtar Limited,
2240 Sun Life Building, Montreal, Canada.

Oppfinner: William Hugh Cook, 49 Maple Crescent,
Beaconsfield, Quebec, Canada.

Fullmektig: Mag. scient. Per Aubert.

Fremgangsmåte til fremstilling av cellulose fra ligno-
cellulosemateriale.

Foreliggende oppfinnelse vedrører en fremgangsmåte til fremstilling av cellulose fra lignocellulosemateriale ved alkalisk koking av papirmasse hvor polysulfid dannes i systemet ved oksydasjon av væsken ved et mellomliggende trinn i prosessen.

Det er velkjent at utbyttet av papirmasse ved kraftkoking (for en gitt grad av avlignifisering) øker når alkalipolysulfider er tilstede i kokevæsken. Polysulfidene har i alminnelighet blitt fremstilt ved å omsette elementært svovel med en oppløsning av alkalimetall-monosulfid; i praksis har væsker inneholdende polysulfid f.eks. blitt laget ved å tilsette elementært svovel til grønnluten (inneholdende hovedsakelig alkalikarbonat og sulfid)

eller til hvitluten (inneholdende alkalimetallhydroksyd og sulfid) i kraftprosessen. En slik tilsetning av svovel er imidlertid kjent for å forstyrre svovel-alkalibalansen i konvensjonelle prosesser, med mindre mengden av tilsatt svovel er relativt liten. Dette hender fordi svovelet etter koking av treet og forbrenning av svartluten ikke foreligger i form av polysulfid, men i form av sulfid og dette leder til en akkumulering av svovel i systemet som er større enn det systemet kan overkomme, og følgelig oppstår store luktproblemer osv.

Det er foreslått å danne polysulfider i en sulfatlut ved hjelp av en begrenset oksydasjon av blandinger av svartlut og hvitlut, for derved å danne polysulfider fra monosulfidet som er tilstede i slike blandinger. (Ialt vesentlig intet polysulfid dannes når bare hvitlut oksyderes). Blandinger av svartlut og hvitlut i mengdeforhold på ca. 1:1 er blitt foreslått. I systemer med høye svovelforekomster slik som er forbundet med koking med polysulfid, resulterer imidlertid resirkuleringen av svartlut i en ytterligere forverring av luktproblemet. Foreliggende oppfinnelse tilveiebringer en fremgangsmåte til koking med lut inneholdende polysulfid uten at det er nødvendig å resirkulere svartlut, og fremgangsmåten er spesielt egnet for hurtige kontinuerlige resirkuleringsprosesser, f.eks. dampfaseprosessen.

Foreliggende oppfinnelse er spesielt tilpasset for bruk i de kokeprosesser som anvender en kraftlut med høy sulfiditet, som omfatter et merkbart impregneringstrinn, dvs. hvor flisen holdes en tid av varierende lengde i kontakt med kokevæsken vanligvis under overtrykk, men ved en temperatur som ikke er høy nok til at det skal foregå en vesentlig oppslutning av flisen i den ovenfor nevnte tidsperiode. I noen prosesser utføres impregneringstrinnet som et separat og klart definert trinn, som naturligvis danner en del av hele trinn-sekvensen i prosessen. I en kjent fremgangsmåte blir f.eks. flisen impregnert med kokevæsken i et impregneringstrinn inntil flisen har opptatt en ønsket mengde kjemikalie og deretter ført til et koketrinn som på en hensiktsmessig måte kan foretas i en separat beholder. Det er imidlertid mulig å utføre impregnering og koking av flisen i samme beholder, f.eks. ved å tilveiebringe relativt adskilte temperatursoner i en væskesøyle gjennom hvilken flisen beveges, eller ved å utføre impregneringen og kokingen i en tidssekvens eller lignende.

Foreliggende oppfinnelse tilveiebringer oksydasjon av væske som fjernes fra en impregneringssone for å danne polysulfider og deretter returnering av denne oksyderte væske til systemet for impregnering og koking av flis.

Det er funnet at en væske som er brukt for impregnering av flis når den utsettes for oksydasjon, vil danne polysulfider i vesentlige mengder. Dette var en overraskende oppdagelse i betraktning av det faktum at hvitlut ved oksydasjon ikke gir noe særlig polysulfid og at det hittil for å oppnå noe betydelig utbytte av polysulfid var nødvendig å bruke blandinger av svart- og hvitlut. Impregneringsvæsken som skal oksyderes ifølge oppfinnelsen skal ha vært i kontakt med flisen ved slike tids- og temperaturbetingelser som vanligvis anvendes ved impregnering, nemlig tilstrekkelig for at en innledende kjemisk virkning mellom væsken og treet finner sted uten noen særlig avlignifisering av treet. Det er videre funnet at mengdene av polysulfid som dannes ved oksydasjon av impregneringsvæsker ifølge oppfinnelsen, vanligvis er større enn de som dannes i tidligere kjente blandinger av svart og hvitlut. Det antas at polysulfider dannes raskere i en slik impregneringsvæske som anvendes i foreliggende fremgangsmåte fordi slike væsker har generelt en høy konsentrasjon av hydrosulfidioner i forhold til det kaustiske innhold, og det kaustiske innhold er relativt lavt. Når impregneringen utføres kontinuerlig, f.eks. når flisen føres kontinuerlig gjennom et væskebasseng hvor den impregneres med væsken, vil det være en tendens for væsken i bassenget til å bli beriket av hydrosulfidioner hovedsakelig på grunn av flisens foretrukne sorpsjon av natriumhydroksyd sammenlignet med natriumhydrosulfid og også på grunn av forbruket av natriumhydroksyd for nøytralisering av syrer som er oppløst fra treet ved de rådende temperaturer. Når en stabil tilstand er nådd i impregneringssonen, vil konsentrasjonen av hydrosulfid i væsken som omgir flisen i impregneringssonen vanligvis være betraktelig høyere enn den tilsvarende konsentrasjon i hvitluten som tilføres systemet, og mye høyere enda enn konsentrasjonen av hydrosulfid i svartluten. Slike komparativt økede konsentrasjoner av hydrosulfid i væsken vil finnes i impregneringssonen uten hensyn til om hvitluten som føres til systemet er en konvensjonell kraftlut med ca. 25 til 30% sulfiditet eller en lut med høyere sulfiditet opp til 100%. Det skal bemerkes at hvis det av en eller annen grunn

er ønsket å tilsette elementært svovel til systemet (f.eks. for å erstatte svoveltap), vil tilsetning av svovel til den resirkulerte delen av impregneringsvæsken resultere i ytterligere dannelselse av polysulfid.

Ifølge foreliggende oppfinnelse er det således tilveiebragt en fremgangsmåte til fremstilling av cellulose fra lignocellulosematerialet ved impregnering med en alkalisk kokevæske inneholdende polysulfid fremstilt ved oksydasjon av en sulfidholdig kokevæske og etterfølgende oppslutning satsvis eller kontinuerlig, og denne fremgangsmåte er kjennetegnet ved at lignocellulosematerialet behandles med kokevæske i et impregneringstrinn, hvorefter impregneringsvæske separeres fra materialet og oksyderes for dannelselse av polysulfid, og ved at den oksyderte væske som herved er sterkt anrikt på polysulfid returneres for impregnering og oppslutning av nye mengder cellulosemateriale.

Ved utførelse av fremgangsmåten føres lignocellulosematerialet hensiktsmessig kontinuerlig gjennom en impregneringsone som omfatter et lavtemperaturområde fulgt av et høytemperaturområde, og den impregnerte væske uttas fra høytemperaturområdet og oksyderes etter avkjøling for anrikning på polysulfider, hvorefter den returneres til nevnte lavtemperaturområde i impregneringsonen. Væsken fra høytemperaturområdet føres fortrinnsvis før dens innføring i oksydasjonsrommet, gjennom en varmeveksler hvor den avgir en del av sin varme til den oksyderte kokevæske før denne returneres til lavtemperaturområdet i oksydasjonssonen.

Oppfinnelsen skal i det følgende forklares ved beskrivelse av spesielle systemer i forbindelse med de vedlagte tegninger hvor:

Fig. 1 er en skjematisk illustrasjon av et system for utførelse av foreliggende oppfinnelse ved benyttelse av en type apparatur.

Fig. 2 illustrerer skjematisk et annet system ifølge foreliggende oppfinnelse og benytter en annen form for apparatur.

Den utførelse som er vist i fig. 1 viser en anordning hvor oversvømmning for opprettholdelse av en vannbalanse som beskrevet i kanadisk patent nr. 721.960, og avkjøling av væsken som skal oksyderes ved atmosfæretrykk, er kombinert. Disse to trinn ville normalt være adskilte og i noen tilfeller kan de sløyfes hvis

f.eks. en vannbalanse ikke skal opprettholdes.

Materiale som skal impregneres, kommer inn i impregnatoren 2 gjennom innløpet 7 og føres gjennom bassenget 10 med impregneringsvæske ved hjelp av en transportør 16 nedover langs den øvre overflate på skilleveggen 14 og oppover langs den nedre overflate på denne skillevegg til utløpet 8 som leder til kokeren 9.

I anordningen på fig. 1 reguleres væske som fjernes fra impregneringssonen 10 via ledningen 18 i overensstemmelse med nivået i bassenget ved hjelp av føleren 44 som regulerer pumpen 42. Denne fjernede væske føres inn i samletanken 46 og den således tildannede damp fjernes via ledningen 48. Væsken føres fra tanken 46 via ledningen 50 til oksydasjonstårnet 2' hvor den oksyderes slik at det dannes polysulfider og returneres til tanken 46 via ledningen 52. Nivået i tanken 46 holdes ialt vesentlig konstant ved hjelp av føleanordninger 54 som regulerer pumpen 56 som igjen pumper væske gjennom varmeutveksleren 58 og tilbake til impregneringssonen via ledningen 60.

En annen apparattype hvor impregnering og koking utføres i samme beholder er vist i fig. 2. I fig. 2 er det vist en vertikal koker av rørtypen, dvs. en beholder som ved hjelp av egnede strøm-reguleringsanordninger er oppdelt i adskilte soner for impregnering og koking osv.

Impregneringssystemet med to soner som er vist skjematisk på fig. 2 består av en øvre eller første sone 72 og en andre sone 74 som begge befinner seg inne i den kontinuerlige kokeren 70. Den første sonen har en lavere temperatur enn den andre sonen for å lette impregnering med den polysulfidholdige væsken. Som vist beveger impregneringsvæsken og flisen seg sammen i samme retning gjennom den første sonen 72 og i motstrøm gjennom den andre sonen 74, idet væsken beveger seg oppover gjennom den andre sonen.

Som vist i fig. 2 fjernes impregneringsvæsken fra beholderen 70 via ledningen 76 og en del av denne væske passerer via ledningen 78 og varmeutveksleren 80 (hvor den avkjøles) til oksydasjonsanordningen 82, som har en resirkuleringsledning 82a. Oksydert væske forlater oksydasjonsanordningen 82 og beveger seg via ledningen 84 gjennom varmeutveksleren 80, en supplerende varmeanordning (ikke vist) om nødvendig og inn i den øverste delen av sonen 72 via ledningen 86. Væsken i ledningen 86 har en høy polysulfidkonsentrasjon i forhold til den andre væsken i systemet.

123511

Etter at denne væsken med høyt polysulfidinnhold har passert gjennom sonen 72, fjernes den via ledningen 88 som står i forbindelse med ledningen 90 som igjen fører væsken fra impregneringssonen 74 og denne strømmes inn i varmeutveksleren 92. All væsken eller en del av væsken i ledningen 88 kan alternativt ledes til ledningen 78. Oppvarmet væske fra varmeutveksleren 92 returneres til bunnen av sonen 74 via ledningen 94 og strømmes oppover gjennom sonen 74 og fjernes ved 76. Strømmen gjennom de forskjellige ledningene kan reguleres i overensstemmelse med den mengde polysulfid som skal dannes og i overensstemmelse med den spesielle prosess som skal utføres. Væskemengden som f.eks. fjernes via ledningen 88 behøver ikke å være lik den som kommer inn i sonen 72 gjennom ledningen 86, slik at noe av væsken fra sonen 72 kan overføres til sonen 74 og fjernes via ledningen 76. Et flash-system kan om ønskelig inkluderes i systemet og reguleres slik at det opprettholdes en vannbalanse i systemet. I den illustrerte utførelsen tilsettes ekstra væske via ledningen 96.

Væsken i den andre sonen 74 kan alternativt strømme sammen med det materiale som impregneres, eller man kan benytte et hvilket som helst egnet arrangement som gir samløpende eller motløpende strøm i de to sonene 72 og 74.

I det følgende er det gitt to eksempler som illustrerer utførelsen av foreliggende oppfinnelse.

Eksempel 1.

Prøver på forskjellige væsker ble oksydert og sammensetningen av væsken før og etter oksydasjon var som følger:

Sammensetning av væsken

	<u>Før oksydasjon</u>			<u>etter oksydasjon</u>		
	NaHS g/l som Na ₂ O	Eff. alkali	Poly- sulfid g/l som S	NaHS g/l som Na ₂ O	Eff. alkali	Poly- sulfid g/l som S
1. Oppløsning av Na ₂ S	54	54	0	30		1,1
2. Impreg- nerings- væske	67,3	26,0	4,0	39,5	36,8	21,5
3. 50% svart- lut og 50% kokvæske	38,3	28,8	-	9,3	36,2	7,2

Væske nr. 1 er bare en oppløsning av natriumsulfid. Væske nr. 2 ble fjernet fra impregneringsrøret i en koker av den typen som er beskrevet i kanadisk patent nr. 721.960. Væske nr. 3 ble fjernet fra kokerøret i det samme kokesystemet og består av avgitt lut og svartlut og kondensert damp ialt vesentlig som beskrevet i kanadisk patent nr. 727.001. Væskene ble utsatt for oksydasjon i et apparat kjent som "Turbulent Contact Absorber" (som beskrevet i britisk patent nr. 1.020.483) ved en temperatur på ca. 70°C.

Væske nr. 1 tilsvarer hvitluten i et kok med 100% sulfiditet og det er tydelig at hvitluten ikke gir polysulfid ved oksydasjon. En sammenligning mellom impregneringsvæsken nr. 2 og blandingen av svartlut og hvitlut nr. 3 fra den samme kokingen, viser fordelene med å oksydere impregneringsvæskene som en kilde for polysulfid for bruk i prosessen.

Eksempel 2.

I en anordning ialt vesentlig som vist i fig. 1 og etter 30 timers drift inneholdt væsken som ble fjernet fra impregneringsbeholderen i ledningen 18, 5,6 g pr. liter polysulfidsvovel, mens væsken som ble returnert til impregneringssonen fra samlebeholderen 46 inneholdt 17,5 g pr. liter polysulfidsvovel som gir et netto opptak på nesten 12 g pr. liter polysulfidsvovel.

P a t e n t k r a v .

1. Fremgangsmåte til fremstilling av cellulose fra lignocellulosemateriale ved impregnering med en alkalisk kokevæske, inneholdende polysulfid fremstilt ved oksydasjon av en sulfidholdig kokevæske og etterfølgende oppslutning satsvis eller kontinuerlig, k a r a k t e r i s e r t ved at lignocellulosematerialet behandles med kokevæske i et impregneringstrinn, hvorefter impregneringsvæske separeres fra materialet og oksyderes for dannelselse av polysulfid, og ved at den oksyderte væske som herved er sterkt anrikt på polysulfid, returneres for impregnering og oppslutning av nye mengder cellulosemateriale.

2. Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t ved at lignocellulosematerialet føres kontinuerlig gjennom en impregneringssone som omfatter et lavtemperaturområde (72) fulgt av et høytemperaturområde (74) og ved at den impregnerte væske uttas fra høytemperaturområdet og etter avkjøling oksyderes for

123511

anriking på polysulfider og derpå returneres til nevnte lavtemperaturområde i impregneringssonen.

3. Fremgangsmåte ifølge krav 2, k a r a k t e r i s e r t ved at væsken fra høytemperaturområdet (74) føres inn i oksydasjonsrommet (82), føres gjennom en varmeveksler (80) hvor den avgir en del av sin varme til den oksyderte kokevæske før denne returneres til lavtemperaturområdet i oksydasjonssonen.

Anførte publikasjoner: -

123511

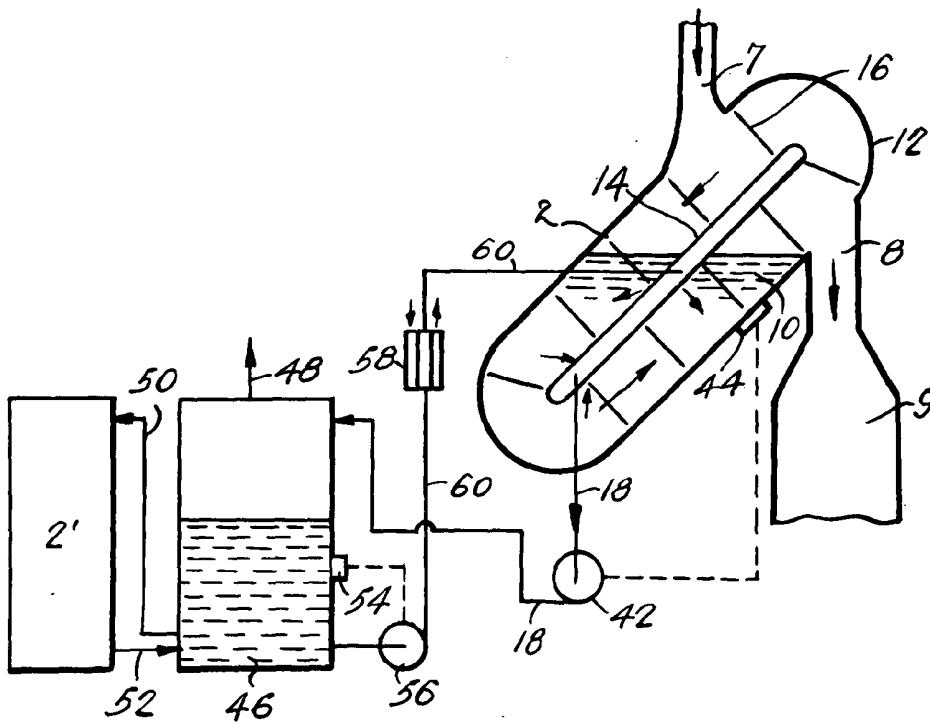


FIG. 1

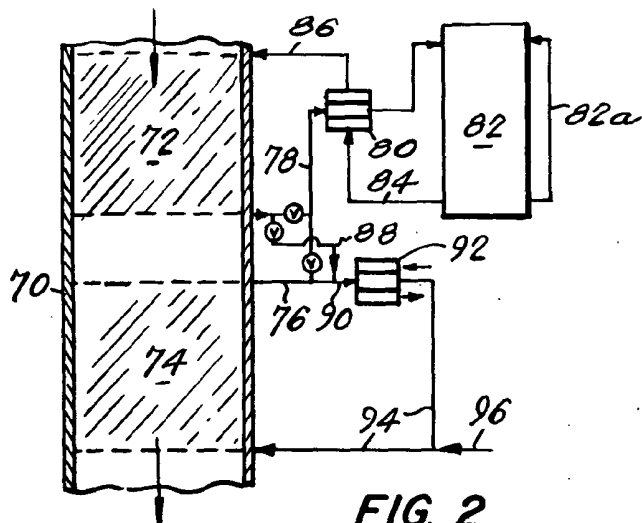


FIG. 2