



SUOMI – FINLAND
(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN



F1000111386B

(12) PATENTTIJULKAISU
PATENTSKRIFT

(10) FI 111386 B

(45) Patentti myönnetty - Patent beviljats

15.07.2003

(51) Kv.lk.7 - Int.kl.7

D21C 9/00

(21) Patentihakemus - Patentansökning

930412

(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag

29.01.1993

(24) Alkupäivä - Löpdag

29.01.1993

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig

01.08.1993

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet

31.01.1992 IT 92000192 P

(73) Haltija - Innehavare

1 •Ausimont S.p.A., 31, Foro Buonaparte, 20121 Milano, ITALIA, (IT)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1 •Marzolini,Fausto, 45, Via Saccardo, 20134 Milano, ITALIA, (IT)

2 •Calmanti,Giulio, 9 Via Dei Bognetti, 20141 Milano, ITALIA, (IT)

3 •Sacchi,Gianpiero, 19, Via Angelo Mocchi, 27020 Trivolzio (PV), ITALIA, (IT)

(74) Asiamies - Ombud: Kolster Oy Ab
Iso Roobertinkatu 23, 00120 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

Menetelmä ligniinin poistamiseksi raakaselluloosasta
Förfarande för delignifiering av råcellulosa

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

FI C 98536,

J.L. Minor, E.L. Springer, "Delignification of Wood fibers with peroxy monosulfate", Paperi ja Puu, vol. 72, no. 10, 1990, pp. 967-973

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

menetelmä raakaselluloosan delignifioimiseksi, jossa menetelmässä raakaselluloosa käsitellään monoperrikkihapolla tai sen suoloilla. Menetelmä käsittää esivaiheen, jossa raakaselluloosa kyllästetään monoperrikkihapon tai sen suolojen happoliuoksella, vaiheen, jossa kyllästetty selluloosa käsitellään emäksisessä väliaineessa pH-arvossa yli 9 lämpötilassa alle 40 °C riittävän aikaa, jotta selluloosan sisältämän ligniinin määrä vähenisi oleellisesti.

Uppfinningen avser ett förfarande för delignifiering av råcellulosa, enligt vilket förfarande råcellulosan behandlas med monopersvavelsyra eller dess salter. Förfarandet innefattar ett första steg, där råcellulosan impregneras med monopersvavelsyra eller med en syralösning av dess salter samt ett steg där den impregnerade cellulosan behandlas i ett alkalisk medium vid ett pH-värde som överstiger 9 vid en temperatur som understiger 40 °C i en tillräckligt lång tid så att mängden lignin väsentligen minskar.

Menetelmä ligniinin poistamiseksi raakaselluloosasta

Keksintö koskee menetelmää ligniinin poistamiseksi raakaselluloosasta. "Raakaselluloosalla" tarkoitetaan tuotetta, joka on peräisin murskatun puun vesisuspension niin kutsutusta "keitosta" autoklaavissa korkeassa lämpötilassa (160 - 170 °C) erilaisten kemiallisten aineiden, esimerkiksi natriumsulfaatin ("sulfaattiprosessi"), natriumbisulfiitin, natriumhydroksidin jne. läsnä ollessa.

Kemiallisen käsittelyn aikana ligniini poistuu puukuiduista osittain (väheneminen tavallisesti 80 - 90 %); raakaselluloosa sisältää ligniiniä vielä 2 - 10 paino-% riippuen sekä erilaisesta lähtöpuutyypistä ja erilaisesta keittokäsittelystä. Kemiallista edelleenkäsitteilyä kuten delignifiointia ja valkaisua tarvitaan sen vuoksi poistamaan jäännösligniini raakaselluloosasta ja parantamaan valkoisuusastetta.

Tavallisissa delignifiointi- ja valkaisukäsittelyissä käytetään kloorikaasua, jota seuraa neutralointi/uutto emäksisellä natriumkarbonaatilla ja lisävalkaisukäsittely vetyperoksidilla, emäksisellä natriumkarbonaatilla ja silikaateilla ja loppuvalkaisu hypokloriittiliuoksella. Ympäristösyistä on nykyisin pyrkimystä korvata kloori muilla hapetusaineilla.

Keksintö koskee erityisesti raakaselluloosan delignifiointia käyttäen monoperriikkihappoa (tästäedes kutsutaan AMP) tai sen suoloja.

Menetelmiä, joissa käytetään AMP:tä tai sen johdaannaisia ligniini-selluloosamateriaalien käsittelyssä, tunnetaan US-patenteista 4 406 061 ja 5 004 523 sekä EP-patenttihakemuksesta A-415 149.

US-patentti 4 404 061 esittää puumassan valkaisumenetelmän, jossa puumassa tuodaan kosketuksiin KHSO_5 :n (0,5 - 5 % kuivasta selluloosasta) kanssa pH-alueella 2 - 12 ja yli 40 °C:n lämpötilassa. Joskin menetelmällä

päästään hyviin tuloksiin valkoisuuden suhteen, se aiheuttaa ei-toivottua selluloosan hajoamista, joka vaikuttaa haitallisesti sen mekaanisiin ominaisuuksiin.

US-patentti 5 004 523 koskee delignifiointimenetelmää puumurusille tai samankaltaiselle selluloosamateriaalille, jonka ligniinipitoisuus on korkea, jossa menetelmässä AMP-käsittely tapahtuu happamalla alueella (pH = 0 - 1,8) ja noin 50 °C:n lämpötilassa. Menetelmä on oleellinen vaihtoehtoinen "keittomenetelmä" perinteisille menetelmille ja sillä päästään matalan ligniinipitoisuuden omaavaan raakaselluloosaan. AMP-kulutus on melko suuri ollen alueella 33 - 71 % alkuperäisestä AMP-määrästä. Suuri AMP-kulutus johtuu luultavasti raakapuussa mukana olevista AMP:tä hajottavista "katalyyteistä".

EP-patenttihakemus A-415 149 esittää selluloosamateriaalien valkaisu- ja delignifiointimenetelmän, joka käsittää kaksi peräkkäistä vaihetta, joihin sisältyy pesu: ensimmäinen vaihe sisältää selluloosamateriaalin käsittelyn AMP:llä pH-alueella 1,9 - 9,3, kun taas toinen vaihe sisältää käsittelyn 100 °C:ssa happikaasulla ja/tai peroksideilla. Esikäsittely AMP:llä tai sen suoloilla nostaa huomattavasti hapen selektiivisyyttä hapetusvaiheessa.

Keksinnön kohteena on ligniini-selluloosamateriaalien delignifiointimenetelmä, joka perustuu monoperoksi-rikkihappokäsittelyyn ja jolla sen lisäksi, että reagenssikulutus on alhaisempi tunnettuihin menetelmiin verrattuna (erityisesti AMP-kulutus), päästään erinomaisiin delignifioituneen selluloosan ominaisuuksiin, erityisesti koskien sen repäisyominaisuuksia.

Keksintö koskee siten menetelmää selluloosamassan delignifioimiseksi käsittelemällä selluloosamassaa happoliuoksella, joka sisältää monoperoksihappoa tai sen suoloja ja rikkihappoa. Menetelmälle on tunnusomaista, että se käsittää

(1) ensimmäisen vaiheen, joka käsittää:

5 (a) selluloosamassan kyllästämisen happoliuoksella, joka sisältää monoperriikkihappoa tai sen suoloja 0,3 - 14 paino-% kuivasta selluloosasta laskettuna ja rikkihappoa 0,4 - 18 paino-% kuivasta selluloosasta laskettuna, alle 20 °C:n lämpötilassa ja 5 - 90 minuutin ajan;

10 (b) vaiheesta (1) (a) saadun kyllästetyn selluloosamassan sakeuttamisen konsentroidun selluloosamassan saamiseksi, joka sisältää 5 - 30 % kuiva-ainesta;

(c) ainakin osan sakeutusvaiheesta (1) (b) saadusta happoliuoksesta kierrättämisen uudelleen; ja

15 (2) toisen vaiheen, joka käsittää: vaiheesta (1) saadun sakeutetun, kyllästetyn selluloosamassan käsittelymisen emäksisellä väliaineella pH-arvossa yli 9 alle 40 °C:n lämpötilassa ja 5 - 180 minuutin ajan.

20 Monoperriikkihapon ja ligniinin välinen reaktio, joka johtaa raakamassan delignifioitumiseen, tapahtuu emäksisessä vaiheessa kun taas happamassa kyllästysvaiheessa monoperriikkihappo pysyy stabiilina eikä reagoi raakamassan sisältämän ligniinin kanssa.

25 Näiden piirteiden ansiosta on mahdollista saada selluloosamassa, joka mahdollisen hollanterijauhatuksen jälkeen antaa tuotteen, jolla on erinomaiset mekaaniset ominaisuudet ja repäisyarvo (mitattuna UNI/ISO-standardeilla) jauhamattomana yli 110 ja jauhettuna yli 65. Nämä erinomaiset tulokset johtuvat sekä erityisistä pH-arvoista
30 peräkkäisissä happokäsittely- ja emäskäsittelyvaiheissa (joista jälkimmäinen suoritetaan edullisesti NaOH:lla) sekä molemmissa vaiheissa ylläpidetystä alhaisesta lämpötilasta. Itse asiassa on varmistettu, että toisin kuin
35 kuin alalla ja varsinkin US-patentissa 5 004 523 on ehdotettu, parhaat olosuhteet ligniinin kemialliseksi

uuttamiseksi monoperriikkihapolla ovat pH-arvoilla yli 9 ja edullisesti alueella 9,5 - 12,5. Menetelmän edeltävällä happovaiheella, joka suoritetaan lisäämällä selluloosasuspensioon liuos, jossa on monoperriikkihappoa (edullisesti 5 noin 34 paino-%), rikkihappoa (edullisesti noin 43 paino-%) ja vetyperoksidia (edullisesti noin 4,5 paino-%), on tehtävänä annostella monoperriikkihappo kyllästämällä kuidut oikein ja valmistaa ligniini myöhempään selluloosan uuttamiseen monoperriikkihapolla hajottamatta massan sisältämää selluloosaa ja hemiselluloosia sekä edellyttämättä 10 korkeaa monoperriikkihappokulutusta.

Menetelmä käsittää selluloosan erottamisen happoliuoksesta kahden selluloosan käsittelyvaiheen, ts. happovaiheen ja emäsvaiheen välillä ilman välipesua, jotta 15 saataisiin konsentroitua massa kyllästetystä selluloosasta, jonka sakeus on 5 - 30 %, ja erotuksesta saadun liuoksen kierrättämisen lähtösekoitusvaiheeseen; kierrätys on mahdollinen koska AMP on happovaiheessa stabiili eikä reagoi seoksen komponenttien kanssa. Tällä tavoin monoperriikkihappokulutusta vähennetään edelleen ja rajoitetaan perriikkihappoliuos määrään, joka kyllästää sakeutetun sellu- 20 massan.

NaOH-käsittelyä edeltävän suodatuksen ja AMP-liuoksen kierrätyksen - sen jälkeen kun selluloosaan pitäytynyt monoperriikkihappomäärä on korvattu - ansiosta on mahdollista päästä parempiin mekaanisiin ominaisuuksiin käsitellylle selluloosalle samoin kuin taloudellisuuteen reagenssikulutuksessa. 25

Raakaselluloosan lähtösekoituksessa käytetty liuos sisältää 0,3 - 14 paino-%, edullisemmin 1,3 - 4 paino-% (kuivasta selluloosasta laskettuna) monoperriikkihappoa ja 0,4 - 18 paino-%, edullisemmin 1,7 - 5 paino-% rikkihappoa ja sekoitusta tehostetaan alle 20 °C:n lämpötilassa noin 5 - 90 minuutin ajan. 30

Monoperrikkihappo valmistetaan edullisesti saat-
tamalla 96 % H_2SO_4 reagoimaan 60 % H_2O_2 :n kanssa reagens-
sien välisen moolisuhteen ollessa 2:1 - 1:1 alle 20 °C:n
lämpötilassa. Monoperrikkihapon tilalla on mahdollista
5 tietenkäin käyttää sen suoloja samoissa moolikonsentraatio-
rajoissa.

Edullisesti delignifiointikäsitteilyssä käytetty
NaOH-konsentraatio on alueella 1,5 - 26 %, edullisemmin
3 - 8 paino-% kuivasta selluloosasta laskettuna ja se vas-
10 taa 5 - 180 minuutin käsittelyaikaa.

Keksinnön mukaisen menetelmän muut edut ja piir-
teet käyvät ilmi seuraavista esimerkeistä.

Esimerkki 1

Kemiallinen sellumassa (saatu kuusipuusta Ca-bi-
15 sulfiittikäsitteilyllä), jonka sakeus oli 2 % ja joka si-
sälsi 100 g kuivaa selluloosaa, lisättiin 65,32 g liuosta,
joka oli johdettu sekoittamalla 96 % rikkihappoa ja 60 %
vetyperoksidia (moolisuhde = 1,75:1). Suspensiota homoge-
noitiin 45 minuuttia ja mitattu pH-arvo oli 1,2.

20 Sellumassa suodatettiin aina 10 % sakeuteen ja
sakeutetun sellumassan AMP-pitoisuus oli 4,08 paino-% kui-
vasta selluloosasta. Suodatuksessa saatu suodos kierrätet-
tiin lähtösekoitusvaiheeseen ja AMP-määrä palautettiin
oikeaksi uudella lisäyksellä.

25 Konsentroidu sellumassa käsiteltiin NaOH-määrällä,
joka oli 8,3 % kuivasta selluloosasta, pH:ssa noin 10,5 -
11,5. Reaktio oli eksoterminen ja massan lämpötila nousi
alun 16 °C:sta 23 °C:seen. NaOH-käsitteilyn, joka kesti
noin 90 minuuttia, lopussa pH oli noin 9,5 - 10.

30 Näin käsitellylle sellumassalle määritettiin tau-
lukossa 1 esitetyt ominaisuudet.

Vertailumielessä arvioitiin raakaselluloosan (il-
man delignifiointi/valkaisu-käsitteilyä) ja tavallisella
delignifiointikäsitteilyllä käsitellyn selluloosan ominai-
35 suudet, joka käsitteily perustuu seuraaviin vaiheisiin:

käsittely 3-%:isella kloorikaasulla ja neutralointi 1-%:isella NaOH:lla.

Erilaisten hollanterissa jauhamattomien selluloosien vertailuarvot on esitetty seuraavassa taulukossa 1.

5

Taulukko 1

	Raaka	Tavanomaisesti käsitelty (Cl ₂ +NaOH)	Keksinnön mukainen käsittely (AMP+NaOH)
	selluloosa	selluloosa	
Opasiteetti	90	85	83,1
Valkoisuus	55	50	67,2
K	14,7	6	5,8
15 Ligniini-%	2,2	0,9	0,88

Edellisestä taulukosta käy selville, että keksinnön mukaisella käsittelyllä (AMP+NaOH) päästään samaan delignifioitumisasteeseen kuin mihin päästään tavallisella Cl₂+NaOH-käsittelyyn perustuvalla käsittelyllä.

Edelleen delignifioitua ja H₂O₂:lla valkaistua selluloosaa arvioitiin seuraavaan tapaan. AMP+NaOH-käsittelyvaiheen jälkeen selluloosa pestiin vedellä ja konsentroitiin noin 11-%:iseen sakeuteen ja sitten sille tehtiin valkaisukäsittely 1,5-%:isella H₂O₂:lla (+ 1,6 % NaOH:a ja 0,6 % natriumsilikaattia - osuudet viittaavat kuivaan selluloosaan). Tässä vaiheessa lämpötila oli noin 70 - 75 °C ja reaktioaika oli 75 minuuttia. Saatu selluloosa jauhettiin sitten (jauhatusaste mitattiin S.R.-standardimenetelmällä UNI 7621). Tulokset on esitetty seuraavassa taulukossa 2.

30

Taulukko 2

		Tavanomainen menetelmä	Keksinnön mukainen menetelmä
5	Jauhatusaste (S.R)	27	20
	Murtopituus (m)	6784	6457
	Repäisy	46	69
	Müller-indeksi	33	38
	Opasiteetti	68	80
10	Valkoisuus	85	84,8

Tästä taulukosta ilmenee nousu (50 %) repäisyarvossa samoin kuin opasiteettiarvossa.

Sekä taulukossa 1 että 2 samoin kuin myöhemmissä taulukoissa, jotka ovat yhtenäinen osa keksintöä, pätevät seuraavat määritelmät:

- Murtopituus (yksikkönä metri) standardien UNI 6438 mukaisesti;
- Repäisy (yksiköissä $[MN/m^2]/g$) mitattuna standardien UNI 6444 mukaisesti;
- Puhkaisuindeksi (tai Müllen): puhkaisulujuus suhteessa painoon (yksiköissä $[kg/cm^2]/[g/m^2]$) standardien UNI 6443 mukaisesti;
- Opasiteetti (%) mitattuna standardien UNI 7624 mukaisesti;
- Valkoisuusaste tai lyhyesti "valkaisuus" (yksikkönä %) mitattuna standardien UNI 7623 mukaisesti;
- K: permanganaattiluku, määritetty standardien T 236 m/60 mukaisesti (osoittaa selluloosan sisältämän ligniinimäärän).

Esimerkit 2 - 6

Esimerkin 1 mukaista menetelmää seuraten samantyyppinen kemiallinen sellumassa käsiteltiin eri AMP-konsentraatioilla sakeutetusta (kuivasta selluloosasta las-

kettuna) sellumassasta ja vastaavasti eri NaOH-määrillä

(lasketaan aina kuivasta selluloosasta). Tulokset keksinnön mukaisista esimerkeistä 2 - 5 (selluloosan ominaisuudet) samoin kuin vertailuesimerkistä 6 (koskee käsittelyä, jossa selluloosalle suoritettiin esikäsittely AMP:llä, 5 pesu ja sen jälkeen emäksinen natriumkarbonaattikäsittely) on esitetty liitteenä olevassa taulukossa 3. Taulukkoa tutkimalla selviää, että myös matalilla AMP-konsentraatioilla on mahdollista päästä raakaliigniin merkittävään delignifioitumiseen.

10 **Esimerkit 7 - 10**

Jotta eri toimintaparametrien kriittisyys keksinnön mukaisessa delignifiointimenetelmässä tulisi osoitetuksi, suoritettiin useita testejä lähtien esimerkissä 1 käytetystä raakaselluloosasta. Jotta voitaisiin tutkia 15 vaihteluita selluloosan lopullisissa ominaisuuksissa, muutettiin vain yhtä parametria kerrallaan. Delignifiointikäsittelyissä, joissa ei ollut H₂O₂-valkaisua ja happoliuoskierrätystä (ja sen johdosta ei sellumassan suodatus- ta/konsentroitua kahden happaman/emäksisen vaiheen välillä), saatiin liitteenä olevan taulukon 4 mukaiset tulokset; kyseisessä taulukossa pätevät seuraavat määritelmät:

A: selluloosa-% suspensiossa (sakeus)
AMP: monoperrikkihappo-% (kuivasta selluloosasta)
T: käsittelyaika (minuuttia)
25 %b: valkoisuusaste
Op.: opasiteetti
LR: murtopituus (m)
LZ: repäisy
M: Müllen-indeksi

30 Vertaamalla keskenään esimerkkejä 7 ja 8, jotka suoritettiin muuttamalla emäsvaiheen pH:ta, on ilmeistä, että pH-alueella 10 - 11 on mahdollista päästä parempiin ominaisuuksiin selluloosan repäisykestävyydessä ja lievään kasvuun valkoisuusasteessa ja murtopituudessa verrattuna 35 arvoihin, jotka saatiin korkeammassa pH-arvoissa käsitel-

lylle selluloosalle. Esimerkkien 9 ja 10 vertailevasta tutkimuksesta on tuloksena, ettei monoperriikkihapon konsentraatiovaihtelu (5,6 - 9,4 %) happamassa ja emäksisessä vaiheessa muuta oleellisesti selluloosan ominaisuuksia.

- 5 Selluloosan käsittelyajan piteneminen emäksisessä vaiheessa (vertailu esimerkkien 9 ja 8 välillä) johtaa selluloosan parempiin mekaanisiin ominaisuuksiin samoin kuin valkoisuuteen; tämä johtuu AMP:n ja ligniinin täydellisemmästä reaktiosta.

10 **Esimerkit 11 - 14**

- Suoritettiin kokeet selluloosan suodatukselta happaman vaiheen ja emäksisen vaiheen välillä kierrättäen erotettu happoliuos. Tulokset on esitetty taulukossa 5, jossa A osoittaa suspension sakeutta happovaiheessa (%
15 kuivasta suspensiosta laskettuna) ja B osoittaa sakeutta sakeutuksen (suodatuksen) jälkeen. Muilla lyhenteillä on sama merkitys kuin taulukossa 4.

- Esimerkkien 11 ja 12 tuloksia tutkimalla on ilmeistä, että lämpötilan nousu emäksisessä vaiheessa huomontaa selluloosan mekaanisia ominaisuuksia ja parantaa
20 hieman valkoisuusastetta. Eräs keksinnön mukaisen menetelmän uusimmista piirteistä onkin oikeastaan selluloosan, joka on edeltä kyllästetty AMP:llä, käsittely matalassa lämpötilassa ja emäksisessä väliaineessa.

- 25 Vertaamalla esimerkkejä 13 ja 14 ilmenee AMP-konsentraation kasvun vaikutus happamassa vaiheessa; tätä kasvua (matalassa lämpötilassa) vastaa korkeampi valkoisuusaste samoin kuin paremmat repäisyominaisuudet.

- Vertaamalla esimerkkiä 8 (taulukko 4) taulukon 5
30 esimerkkiin 13 on tuloksena, että - muiden olosuhteiden pysyessä samoina - käsittelymenetelmällä, jossa sellumassa sakeutetaan emäksiseen vaiheeseen (suodatus), on etuna sekä selluloosan valkoisuusasteen että repäisyominaisuuksien paraneminen.

Suoritettiin delignifiointikokeita teollisuuslaitoksessa, jonka kapasiteetti oli 120 tonnia paperia/päivä. Tulokset varmistivat laboratoriossa saadut arvot.

Taulukko 3

Esimerkki	AMP % (1)	H ₂ SO ₄ % (1)	NaOH % (1)	Opasiteetti	Vaaleus	K	Ligniini-%
2	0,34	0,43	1,80	89,0	58,0	7,3	1,095
3	1,02	1,29	2,60	87,0	61,4	6,9	1,035
4	1,70	2,15	4,00	86,0	64,1	6,5	0,975
5	2,72	3,44	6,10	85,0	66,1	6,1	0,915
6	1,70	2,15	0,50	n.d.	56	11,4	1,71

(1): kuivasta selluloosasta

Taulukko 4

	Happovaihe						Emäsvaihe						Selluloosan ominaisuudet					
	A	AMP	pH	t° (°C)	T	AMP	pH alku	pH loppu	t° (°C)	T	K	•b	Op.	LR	LZ	M		
Esim.																		
7	3 %	9,11	1,25	18	45	9,11	13,3	13,2	30	80	6,3	71,5	79,5	4038	68,3	22,7		
8	3 %	9,11	1,25	18	45	9,11	11,3	10,3	30	80	6,3	73	80,5	4631	84,2	24,7		
9	3 %	9,11	1,25	18	45	9,11	11,3	10,5	30	25	9,0	62,0	88,8	5191	74,8	35,9		
10	3 %	5,43	1,4	18	45	5,43	11,3	10,8	30	25	9,9	61,5	83,6	6337	75	37,3		

Taulukko 5

Happovaihe					Emäsvaihe							Selluloosan ominaisuudet						
	A	AMP	pH	t °C	T	B	AMP	pH alku	pH loppu	t °C	T	K	°b	Op.	LR	l/z	M	
Esim.																		
11	3†	18,8	0,85	18	45	6†	9,11	11,5	10,8	24	45	6,5	70	85	4400	90	24	
12	3†	18,8	0,85	18	45	6†	9,11	11,5	10,8	43	45	4,2	74	80	3800	75	19	
13	3†	37,6	0,6	18	45	12†	9,11	11,5	9,6	27	80	6,3	75	80,9	4009	98,6	21	
14	6†	18,8	0,8	18	45	12†	9,11	11,5	9,6	27	80	6,4	71	83,1	4100	92	23	

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä selluloosamassan delignifioimiseksi käsittelemällä selluloosamassaa happoliuoksella, joka sisältää monoperriikkihappoa tai sen suoloja ja rikkihappoa, t u n n e t t u siitä, että menetelmä käsittää

(1) ensimmäisen vaiheen, joka käsittää:

(a) selluloosamassan kyllästämisen happoliuoksella, joka sisältää monoperriikkihappoa tai sen suoloja 0,3 - 14 paino-% kuivasta selluloosasta laskettuna ja rikkihappoa 0,4 - 18 paino-% kuivasta selluloosasta laskettuna, alle 20 °C:n lämpötilassa ja 5 - 90 minuutin ajan;

(b) vaiheesta (1) (a) saadun kyllästetyn selluloosamassan sakeuttamisen konsentroidun selluloosamassan saamiseksi, joka sisältää 5 - 30 % kuiva-ainesta;

(c) ainakin osan sakeutusvaiheesta (1) (b) saadusta happoliuoksesta kierrättämisen uudelleen; ja

(2) toisen vaiheen, joka käsittää:

vaiheesta (1) saadun sakeutetun, kyllästetyn selluloosamassan käsittelemisen emäksisellä väliaineella pH-arvossa yli 9 alle 40 °C:n lämpötilassa ja 5 - 180 minuutin ajan.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että monoperriikkihapon tai sen suolojen määrä happoliuoksessa on 1,3 - 4 paino-% kuivasta selluloosasta laskettuna ja rikkihapon määrä happoliuoksessa on 1,7 - 5 paino-% kuivasta selluloosasta laskettuna.

3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että emäksisen väliaineen pH toisessa vaiheessa on 9 - 12,5.

4. Minkä tahansa edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että toisessa vaiheessa emäksinen väliaine on NaOH-liuos, jonka

konsentraatio on 1,5 - 26 paino-% kuivasta selluloosasta laskettuna.

5. Patenttivaatimuksen 4 mukainen menetelmä, t u n -
n e t t u siitä, että NaOH-liuoksen konsentraatio
5 toisessa vaiheessa on 3 - 8 paino-% kuivasta selluloosasta laskettuna.

Patentkrav

1. Förfarande för delignifiering av cellulosamassa genom att behandla cellulosamassan med en syralösning, som
5 innehåller monopersvavelsyra eller salter därav och svavelsyra, k ä n n e t e c k n a t därav, att förfarandet omfattar

(1) ett första steg, som omfattar:

10 (a) impregnering av cellulosamassan med syralösningen innehållande 0,3 - 14 vikt-%, beräknat på torr cellulosa, monopersvavelsyra eller salter därav, och 0,4 - 18 vikt-%, beräknat på torr cellulosa, svavelsyra, vid en temperatur under 20 °C och under en tid av 5 - 90 minuter;

15 (b) förtjockning av den från steg 1 (a) erhållna impregnerade cellulosamassan för erhållande av en koncentrerad cellulosamassa, som innehåller 5 - 30 % torrsubstans;

20 (c) återcirkulering av åtminstone en del av den från steg 1 (b) erhållna syralösningen; och

(2) ett andra steg, som omfattar:
behandling av den från steg (1) erhållna förtjockade, impregnerade cellulosamassan med ett basiskt medium vid ett pH över 9 vid en temperatur
25 under 40 °C och under en tid av 5 - 180 minuter.

2. Förfarande enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att mängden monopersvavelsyra eller salter därav i syralösningen är 1,3 - 4 vikt-%, beräknat på torr cellulosa, och mängden svavelsyra i syralösningen
30 är 1,7 - 5 vikt-%, beräknat på torr cellulosa.

3. Förfarande enligt patentkrav 1 eller 2, k ä n n e t e c k n a t därav, att det basiska mediumet i det andra steget har ett pH av 9 - 12,5.

4. Förfarande enligt något av föregående patentkrav, k ä n n e t e c k n a t därav, att det basiska mediumet i det andra steget är en NaOH-lösning med en koncentration av 1,5 - 26 vikt-%, beräknat på torr celulososa.

5 5. Förfarande enligt patentkrav 4, k ä n n e t e c k n a t därav, att NaOH-lösningens koncentration i det andra steget är 3 - 8 vikt-%, beräknat på torr cellulososa.