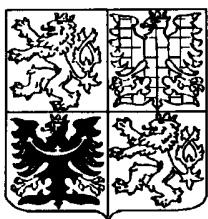


ČESKÁ
REPUBLIKA

(19)



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

ZVEŘEJNĚNÁ PŘIHLÁŠKA
VYNÁLEZU (12)

(21) 108-93

(13) A3

5(51)

D 21 C 9/16

(22) 29.01.93

(32) 31.01.92

(31) 92/192

(33) IT

(40) 16.02.94

(71) AUSIMONT S.p.A., Milan, IT;

(72) Marzolini Fausto, Milano, IT;
Calmanti Giulio, Milano, IT;
Sacchi Gianpiero, Trivolzio, IT;

(54) Způsob delignifikace surové celulozy

(57) Způsob delignifikace surové celulózy, při kterém se surová celulóza napouští roztokem kyseliny monoperoxosírové, filtruje se bez praní, odfiltrovaná kapalina se vrací do napouštěcího stupně a napuštěná celulóza se zpracovává za nízké teploty roztokem alkalie o hodnotě pH vyšší než 9, přičemž dochází k reakci kyseliny monoperoxosírové s ligninem, obsaženým v surové celulóze.

108-93

Č. j.	004016
DEŠIO	29. 1. 93
ORFAD	
PRŮM. ÚVĚHO VLASTNÍČIVY	
PŘÍL.	

Způsob delignifikace surové celulózy

Oblast techniky

Vynález se týká způsobu delignifikace surové celulózy. Výrazem "surová celulóza" nebo "buničina" se zde vždy míní produkt, získaný tak zvanou várkou rozdrčeného dřeva ve vodné suspenzi v autoklávu za vysoké teploty (160 až 170 °C) v přítomnosti různých chemikálií, například síranu sodného (kraftový proces), hydrogensířičitanu sodného nebo hydroxidu sodného.

Dosavadní stav techniky

V průběhu chemického zpracování se lignin částečně odstraňuje z dřevných vláken (zpravidla z 80 až 90 %). Surová celulóza vždy ještě obsahuje hmotnostně 2 až 10 % ligninu v závislosti jak na určitém typu použitého dřeva tak na podmínkách várky. Další chemické zpracování, jako je například delignifikace a bělení, jsou proto nutné, aby se odstranily zbytky ligninu ze surové celulózy ke zlepšení jejího stupně bělosti.

Při běžných způsobech delignifikace a bělení se používá plynného chloru a následné neutralizace/extrakce hydroxidem sodným a dalšího bělení peroxidem vodíku, hydroxidem sodným a sili-káty a konečného bělení chlornanovým roztokem. V současné době je se zřetelem na ochranu životního prostředí snaha nahradit chlor jinými oxidanty.

Vynález se týká především delignifikace surové celulózy kyselinou monoperoxosírovou (AMP) nebo její soli.

Způsob, při kterém se používá kyseliny monoperoxosírové nebo jejich derivátů při zpracování celulózových materiálů, obsahujících lignin, je znám z amerických patentových spisů číslo 4 404061 a 5 004523 a ze zveřejněné evropské přihlášky vynálezu číslo EP-A-415149.

Americký patentový spis číslo 4 404061 popisuje způsob bělení dřevné buničiny, při kterém se dřevná buničina uvádí do styku s monohydrogenperoxosíranem draselným (KHSO₅) (0,5 až 5 %,

vztaženo na suchou buničinu) při hodnotě pH 2 až 12 a při teplotě vyšší než 40 °C. Takový proces, jakkoliv vede k dobrým výsledkům se zřetelem na bělost, odbourává nežádoucím způsobem buničinu, což má nepříznivé vlastnosti na její mechanické charakteristiky.

Americký patentový spis číslo 5 004523 popisuje způsob delignifikace drčeného dřeva nebo podobných celulózových materiálů s vysokým obsahem ligninu, přičemž se zpracování kyselinou monoperoxosírovou provádí v oboru hodnot pH 0 až 1,8 a při teplotě přibližně 50 °C. Tímto způsobem je v podstatě obměněný způsob klasické "várky", který umožňuje získat surovou celulózu s nízkým obsahem ligninu. Způsob má poměrně vysokou spotřebu kyseliny monoperoxosírové - 33 až 71 % původního množství kyseliny monoperoxosírové, zavedené do procesu. Taková vysoká spotřeba kyseliny monoperoxosírové je způsobena pravděpodobně přítomností "katalyzátorů" v surovém dřevě, které rozkládají monoperoxosírovou kyselinu.

Zveřejněná evropská přihláška vynálezu číslo EP-A-415149 popisuje způsob bělení a delignifikace celulózových materiálů, který má dva následné stupně: v prvním stupni se celulózový materiál zpracovává monoperoxosírovou kyselinou při hodnotě pH 1,9 až 9, ve druhém stupni se produkt zpracovává při teplotě 100 °C plyným kyslíkem a/nebo peroxidy. Předběžné zpracování monoperoxosírovou kyselinou nebo její soli umožňuje značné zvýšení selektivity kyslíku v oxidačním stupni.

Vynález se týká způsobu delignifikace materiálů obsahujících celulózu, který je založen na zpracování monoperoxosírovou kyselinou a který při současné nízké spotřebě reakčních činidel ve srovnání se známými způsoby (zvláště se zřetelem na monoperoxosírovou kyselinu) umožňuje dosahování vynikajících mechanických vlastností delignifikované celulózy, zvláště se zřetelem na její tržnou pevnost.

Podstata vynálezu

Způsob delignifikace surové celulózy monoperoxosírovou kyselinou nebo její soli podle vynálezu spočívá v tom, že se v před-

běžném stupni surová celulóza napouští kyselým roztokem monoperoxosírové kyseliny nebo jejích solí a v dalším stupni se napuštěná celulóza zpracovává v alkalickém prostředí o hodnotě pH vyšší než 9 při teplotě nižší než 40 °C a po dostatečnou dobu k podstatnému snížení obsahu ligninu v celulóze. Reakce mezi monoperoxosírovou kyselinou a ligninem, která vede k delignifikaci surové buničiny, probíhá v alkalickém stupni, přičemž v kyselém stupni impregnace kyselinou monoperoxosírovou nedochází k reakci s ligninem, obsaženým v surové buničině.

V důsledku těchto podmínek je možné získat celulózovou buničinu, která po optimálním mletí má vynikající mechanické vlastnosti a tržnou pevnost (měřeno způsobem podle normy UNI/ISO) vyšší než 110 pro nemletou buničitu a vyšší než 65 pro mletou buničinu. Takové vynikající výsledky jsou způsobeny jak specifikovanými hodnotami pH v obou následných stupních kyselého a alkalického zpracování (přičemž se alkalické zpracování s výhodou provádí v hydroxidu sodném), tak nízkými teplotami v obou těchto stupních. S překvapením se zjistilo, že na rozdíl od skutečností, uváděných ve známém stavu techniky, zvláště v americkém patentovém spise číslo 5 004523, jsou nejlepšími podmínkami pro chemické odstraňování ligninu monoperoxosírovou kyselinou hodnoty pH vyšší než 9 a především 9,5 až 12,5. Úkolem předběžného kyselého stupně, při kterém se do suspenze celulózy přidává roztok monoperoxosírové kyseliny (s výhodou hmotnostně 34 %), kyseliny sírové (s výhodou hmotnostně přibližně 43 %) a peroxidu vodíku (s výhodou přibližně 4,5 %), je dávkovat monoperoxosírovou kyselinu správným napuštěním vlákniny a připravit lignin pro následující várku celulózy a hemicelulóz v buničině bez nadměrné spotřeby monoperoxosírové kyseliny.

S výhodou způsob podle vynálezu zahrnuje mezi oběma stupni zpracování celulózy, to znamená mezi kyselým stupněm a mezi alkalickým stupněm, oddělení celulózy od kyselého roztoku bez jakéhokoliv praní, k dosažení koncentrace buničiny v impregnovaném celulózovém materiálu 5 až 30 % sušiny a vracení roztoku získaného při tomto odělování do výchozí směsi. Vracení je možné, jelikož kyselina monoperoxosírová je stálá a v kyselém stupni nereaa-

guje se složkami směsi. Tímto způsobem se dále sníží spotřeba kyseliny monoperoxosírové a omezuje se množství monoperoxosírové kyseliny, kterým je impregnována celulózová buničina.

V důsledku filtrace před zpracováním hydroxidem sodným a recyklování roztoku monoperoxosírové kyseliny po doplnění množství monoperoxosírové kyseliny zadrženého celulózou, je možné dosahovat lepších mechanických vlastností upravené buničiny a lepší ekonomiky spotřeby reakčních činidel.

S výhodou obsahuje roztok, použitý pro přípravu výchozí směsi, vztaženo na surovou suchou celulózu hmotnostně 0,3 až 14 %, zvláště 1,3 až 4 % kyseliny monoperoxosírové a 0,4 až 18 %, zvláště 1,7 až 5 % kyseliny sírové, přičemž se tato směs ponechá při teplotě nižší než 20 °C a po dobu 5 až 90 minut.

Kyselina monoperoxosírová se připravuje s výhodou reakcí 96% kyseliny sírové s 60% peroxidem vodíku v molárním poměru 2 : 1 až 1 : 1, při teplotě pod 20 °C. Místo kyseliny monoperoxosírové je však možné rovněž používat jejich soli v odpovídající ekvivalentní molární koncentraci.

S výhodou se při delignifikačním zpracování používá hmotnostně 1,5 až 26 % a zvláště 3 až 8 % hydroxidu sodného, vztaženo na suchou hmotnost celulózy, a odpovídající zpracování se provádí 5 až 180 minut.

Vynález blíže objasňují následující příklady praktického provedení, které však vynález nijak neomezuje.

Příklady provedení vynálezu

Příklad 1

Do chemické celulózové buničiny (připravené ze smrkového dřeva zpracováním hydrogensířičitanem vápenatým) při obsahu sušiny 2 % a obsahující 100 g suché celulózy se přidá 65,32 g roztoku, získaného smíšením 96% kyseliny sírové a 60% peroxidu vodíku (molární poměr 1,75 : 1). Suspenze se homogenizuje po dobu 45 minut a naměřená hodnota pH je 1,2.

Celulózová buničina se odfiltruje až do 10 % sušiny, přičemž

obsah kyseliny monoperoxosírové v zahuštěné celulózové buničině je 4,08 %, vztaženo na suchou celulózu. Roztok, získaný filtrací se vrací do výchozího stupně míšení, přičemž se správného obsahu kyseliny monoperoxosírové dosahuje přidáním čerstvé kyseliny.

Koncentrovaná celulózová buničina se pak zpracovává 8,3 % hydroxidu sodného, vztaženo na suchou celulózu, při hodnotě pH přibližně 10,5 až 11,5. Reakce je exotermická a teplota směsi vzrůstá z počátečních 16 °C na 23 °C. Na konci zpracování hydroxidem sodným, které se provádí po dobu 90 minut, je hodnota pH přibližně 9,5 až 10.

Takto zpracovaná celulózová buničina má charakteristiky, uvedené v tabulce I.

Pro účely srovnání se hodnotí charakteristiky surové celulózy (bez delignifikačního/bělicího zpracování) a celulózy, zpracované známým způsobem zahrnujícím zpracování 3% vodným chlorem a neutralizaci 1% hydroxidem sodným.

Hodnoty různých mletých celulóz jsou uvedeny v tabulce I.

Tabulka I

	Surová celulóza	C e l u l ó z a známým způsobem (Cl ₂ + NaOH)	z p r a c o v a n á podle vynálezu (AMP + NaOH)
opacita	90,00	85,00	83,10
bělost	55,00	50,00	67,20
K	14,70	6,00	5,80
lignin	2,20	0,90	0,88

Ze shora uvedených hodnot je zřejmé, že zpracování podle vynálezu (AMP + NaOH) umožňuje získat stejný stupeň delignifikace jako o sobě známý způsob používajícího chloru a hydroxidu sodného.

Kromě toho se hodnotí celulóza delignifikovaná a bělená peroxidem vodíku následujícím způsobem. Po zpracování AMP + NaOH se celulóza promyje vodou a zkoncentruje se na přibližně 11 % sušiny a pak se podrobuje bělení 1,5% peroxidem vodíku (+ 1,6 % hydroxidu sodného a 0,6 % křemičitanu sodného, vztaženo vždy na suchou

celulózu). V tomto stupni je teplota přibližně 70 až 75 °C a reakční doba je 75 minut. Získaná celulóza se pak podrobuje mletí (stupeň mletí se měří způsobem S. R., normy UNI 7621). Výsledky jsou uvedeny v tabulce II.

Tabulka II

	Z p ů s o b	
	o sobě známý	podle vynálezu
stupeň mletí	27,0	20,0
tržná délka	6784,0	6457,0
trh	46,0	69,0
Müllénův index	33,0	38,0
opacita	68,0	80,0
bělost	85,0	84,8

Z tabulky je zřejmý vzrůst (50 %) hodnot trhu a hodnot opacity.

V tabulkách I a II a v následujících tabulkách, které jsou nedílnou součástí vynálezu, se uvádějí tyto vlastnosti:

tržná délka (vyjádřená v metrech), stanovená způsobem podle normy UNI 6438,

trh (vyjádřený v $[MN/m^2]/g$), stanovený způsobem podle normy UNI 6444

Müllénův index penost v průtlaku, vztažená na hmotnost (měřeno v $[kg/cm^2]/[g/m^2]$), stanovená způsobem podle normy UNI 6443

opacita (v %) stanovená způsobem podle normy UNI 7624

stupeň bělosti krátce "bělost" (v %), stanovená způsobem podle normy UNI 7624

K manganistanové číslo, stanovené způsobem podle normy T 236 m/60 (indikativní pto množství ligninu v celulóze)

Příklad 2 až 6

Způsobem podle příkladu 1 se zpracovává stejný typ chemické

celulózové buničiny různými koncentracemi kyseliny monoperoxosírové v zahuštěné celulózové buničině (vztaženo na suchou celulózu) a různým množstvím hydroxidu sodného (vztaženo vždy na suchou celulózu). Výsledky zpracování způsobem podle vynálezu podle příkladu 2 až 5 (vyjádřené charakteristikami celulózy) a porovnávacího příkladu 6 (vztahujícího se na zpracování, při kterém se celulóza předběžně zpracovává kyselinou monoperoxosírovou, promyje se a následně se zpracovává hydroxidem sodným), jsou uvedeny v tabulce III. Z těchto výsledků je zřejmé, že také při nízké koncentraci kyseliny monoperoxosírové lze dosáhnout výrazné delignifikace surové celulózy.

Příklad 7 až 10

Pro doložení významu různých pracovních parametrů delignifikačního procesu podle vynálezu se provádějí zkoušky za použití surové celulózy podle příkladu 1. Pro možnost ověření různých konečných charakteristik celulózy se mění najednou pouze jeden parametr. Pro delignifikační zpracování bez bělení peroxidem vodíku a bez recyklování kyselého roztoku (a tedy bez filtrace/koncentrace celulózové buničiny mezi kyselým a alkalickým stupněm) se dosáhlo výsledků, které jsou uvedeny v tabulce IV. Jednotlivé symboly mají následující význam:

- A % celulózy v suspenzi (konsistence)
- AMP % kyseliny monoperoxosírové (vztaženo na suchou buničinu)
- T doba zpracování v minutách
- b stupeň bělosti
- Op opacita
- LR tržná délka (m)
- LZ trh
- M Müllenův index

Z porovnání výsledků příkladů 7 a 8 s výsledky ostatních příkladů, které se provádějí při proměnlivé hodnotě pH v alkalickém stupni, je zřejmé, že při hodnotě pH 10 až 11 je možno dosáhnout nejlepších výsledků se zřetelem na odolnost proti trhu celulózy za mírného vzrůstu stupně bělosti a tržné délky se zřete-

lem na hodnoty, zjištěné v případě celulózy, získané zpracováním při vyšších hodnotách pH. Ze srovnávacích zkoušek podle příkladu 9 a 10 je zřejmé, že obměny koncentrace (5,6 až 9,4 %) kyseliny monoperoxosírové v kyselém a v alkalickém stupni nemění podstatněji charakteristiky celulózy. Prodlužování doby zpracování celulózy v alkalickém stupni (porovnání příkladu 9 a 8) vede ke zlepšení mechanických vlastností celulózy i její bělosti. Je to způsobeno dokonalým proběhnutím reakce mezi kyselinou monoperoxosírovou a ligninem.

Příklad 11 až 14

Provádějí se zkoušky filtrace celulózy mezi kyselým a alkalickým stupněm s recyklováním odděleného kyselého roztoku. Výsledky jsou uvedeny v tabulce V, přičemž symbol "A" znamená konzistenci suspenze v kyselém stupni (procento vztaženo na sušinu) a symbol "B" znamená konzistenci po zahuštění (po filtraci). Ostatní symboly mají stejný význam, jako v případě tabulky IV.

Z porovnání hodnot pro příklad 11 a 12 je zřejmé, že zvýšení teploty v alkalickém stupni vede ke zhoršení mechanických vlastností celulózy za mírného zlepšení stupně bělosti. Nejnovější charakteristikou způsobu podle vynálezu je zpracování za nízké teploty v alkalickém stupni celulózy, předběžně napuštěné kyselinou monoperosírovou.

Ze srovnání výsledků podle příkladu 13 a 14 je zřejmý vliv zvyšující se koncentrace kyseliny monoperoxosírové v kyselém stupni. Tomuto vzrůstu odpovídá (při nízké teplotě) vyšší stupeň bělosti a lepší tržné charakteristiky.

Ze srovnání výsledků podle příkladu 8 (tabulka IV) s výsledky podle příkladu 13 (tabulka V) je zřejmé, že za jinak stejných podmínek, je při zpracování v alkalickém stupni výhodou koncentrované buničiny (po filtraci) zlepšení jak bělosti tak tržných charakteristik celulózy.

Při provádění delignifikačních zkoušek způsobu podle vynále-

zu v průmyslovém měřítku (v závodě s kapacitou papíru 120 tun/den) zjištěny stejné hodnoty jako při laboratorních zkouškách způsobu podle vynálezu.

Průmyslová využitelnost

Způsob delignifikace surové celulózy, při kterém se surová celulóza napouští roztokem kyseliny monoperoxosírové, filtruje se bez praní, odfiltrovaná kapalina se vrací do napouštěcího stupně a napuštěná celulóza se zpracovává za nízké teploty roztokem o hodnotě pH vyšší než 9, přičemž dochází k reakci kyseliny monoperoxosírové s ligninem, obsaženým v surové celulóze.

Tabulka III

Příklad	AMP % (1)	H ₂ SO ₄ % (1)	NaOH % (1)	Opecita	Bělost	K	% ligninu
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): na suchom celulózu

n.d. = nestanoveno

Tabulka IV

EX.	Kyselý stupeň						Alkalický stupeň						Charakteristiky celulózy					
	A	AMP	pH	t° (°C)	T	AMP	pH	pH	t° (°C)	T	K	°b	Op.	LR	LZ	M		
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	80,6	4531	84,2	24,7		
9	3%	9,11	1,25	18	45	9,11	11,3	10,5	30	25	9,0	62,0	89,8	6191	74,8	35,9		
10	3%	5,43	1,4	18	45	5,43	11,3	10,6	30	25	9,9	61,5	83,6	6337	75	37,3		

Tabulka V

Ex.	Kyselý stupeň						Alkalický stupeň						Charakteristiky celulózy					
	A	AMP	pH	t° °C	T	B	AMP	pH	pH	t° koneč-°C	T	K	°b	Op.	LR	LZ	M	
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	

Uliševičev VORCIK
advokát

48-78

Č. J.	004016
DOŠLO	29. 1. 93
URAD PRŮMYSLOVÉHO VLASTNICTVÍ	PRÍL.

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Způsob delignifikace surové celulózy kyselinou monoperoxosírovou nebo její solí v y z n a č u j í c í s e t í m, že se v předběžném stupni surová celulóza napouští kyselým roztokem kyseliny monoperoxosírové nebo jejích solí a v dalším stupni se napuštěná celulóza zpracovává v alkalickém prostředí o hodnotě pH vyšší než 9 při teplotě nižší než 40 °C a po dostatečnou dobu k podstatnému snížení obsahu ligninu v celulóze.
2. Způsob podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že hodnota pH alkalického prostředí je 9 až 12,5.
3. Způsob podle nároku 1 nebo 2, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se v kyselém stupni používá kyseliny monoperoxosírové ve hmotnostním množství 0,3 až 14 %, vztaženo na hmotnost suché celulózy a v alkalickém stupni roztoku hydroxidu sodného ve hmotnostním množství 1,5 až 26 %, vztaženo na hmotnost suché celulózy.
4. Způsob podle nároku 3, v y z n a č u j í c í s e t í m, že množství hydroxidu sodného v alkalickém stupni je hmotnostně 3 až 8 %, vztaženo na hmotnost suché celulózy.
5. Způsob podle nároku 1 až 4, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se celulóza po kyselém zpracování zahušťuje na obsah sušiny 5 až 30 % a roztok, získaný při zahušťování, se vrací do kyselého stupně.
6. Způsob podle nároku 1 až 4, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se kyselé zpracování provádí při teplotě nižší než 40 °C a po dobu 5 až 90 minut při hmotnostní koncentraci kyseliny sírové 0,3 až 14 %, vztaženo na suchou celulózu.
7. Způsob podle nároku 3, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se alkalické zpracování provádí 5 až 180 minut při koncentraci hydroxidu sodného 3 až 8 %, vztaženo na suchou celulózu.

JUDr. Otokar Vondrák
advokát