

Ansökan nr. 1200136-8

Vår ref: P114660001

PROCESS FÖR ATT FRAMSTÄLLA EN MASSA, VILKEN KAN LÖSAS
5 UPP, OCH REGENERERADE CELLULOSAFIBRER

Där föreligger ett ökat behov av fibrer för textil- och filtmarknaden vilka fram-
ställs i harmoni med ekosystemet. Bomullsfiberframställningen kan inte växa mycket
mer och stora mängder vatten och kemikalier används i bomullsframställningskedjan.
10 Tillverkning av regenererade cellulosafibrer från trä genom avlignifiering, avlägsnande
av hemicellulosa följt av upplösning av cellulosa och återbildande av cellulosafiber har
utövats i kommersiell skala i många år. De traditionella avlignifieringsprocesserna, så-
som kraft-, soda- och sulfitmassaframställning lider emellertid av höga kapital- och
driftkostnader. Teknikens ståndpunkt vad avser avlignifiering av trä är en tidskrävande
15 process, där uppehållstiderna i kokaren ofta är i spannet 3-12 timmar, i synnerhet om ett
lågt kappatal (lågt lignininnehåll) i massaprodukten eftersträvas. Å andra sidan kan inte
massaframställningsprocesser med högt utbyte, såsom mekanisk massaframställning,
där trämaterial behandlas mekaniskt för att frigöra cellulosafibrerna eller fiberbuntar,
användas för de flesta exklusiva tillämpningar (såsom cellulosaderivat eller upplösta
20 cellulosa tillämpningar), eftersom massan har ett högt lignininnehåll. En lämplig pro-
cess för att framställa en kvalitetscellulosamassa som kan lösas upp, vilken process ut-
nyttjar termomekaniskt träbehandling och/eller återvunnen massa är därför mycket
önskvärd.

Den föreliggande uppfinningen avser en stegvis process med låg kapitalkost-
25 nad för att tillverka en kvalitetsmassa som kan lösas upp från mjukt trä eller hårt trä,
fakultativt följt av att återbilda regenererade cellulosafiber genom en sekvens av steg.
Definitioner av specifika massa- och fiberegenskaper som används här finns i "Pulp
and Paper Chemistry and Technology, Volume 2," (Pulp and Chemistry Technology),
publicerad av De Gruyter 2009 (ISBN 978-3-11-021341-6).

30 I ett första steget enligt den föreliggande uppfinningen avbarkas trämaterial och
behandlas mekaniskt genom flisning och/eller malning för att reducera dess storlek till
partiklar med en medelstorlek på mindre än omkring tio mm, företrädesvis till mindre
än omkring 5mm, där nämnda storlek mäts som det längsta avståndet över partikelns
perimeter (tjocklek, bredd, eller djup), för att framställa träpartiklar eller en fibrös trä-
35 massa. Ett alternativt förfarande för att framställa en fibrös massa lämplig för använd-

ning i den föreliggande uppfinningen är att starta med avbarkning och mekanisk förfining eller defiberisering av trä till träfibrer, fiberbuntar eller fibrös trämassa till ett medelmalningstillstånd (CSF) över omkring 40 ml, företrädesvis högre än 100 ml och mest föredraget till ett malningstillståndsnivå över 200ml. Malningstillståndsnivån justeras
 5 med energiinmatningen (ånga och/eller elektrisk energi) till raffinatorer eller defribatorer och/eller genom att tillsätta kemikalier till det trämaterial som används i processen (sulfit, svaveldioxid).

I ytterligare en alternativ process vad avser det första steget framställs en fibrös massa som innefattar återvunna cellulosa-fibrer (tidningspapper, occ och liknande) som
 10 har ett ligninöverhåll på mer än omkring 1 vikt-% sett till den torra massan (efter avlägsnande av bläck) som matning till det andra steget enligt den föreliggande uppfinningen.

I ett fakultativt andra steg behandlas små träpartiklar, träfibrer, fiberbuntarsteg eller fibrös massa som erhållits direkt, eller indirekt, från det första steget med ånga
 15 och/eller en sur lösning för att lösa upp, bryta ner och separera hemicellulosa från träfiberbuntarna eller den fibrösa trämassan. Sådan ångbehandling utförs fördelaktigt under tryck i reaktor (STEX-ångexplosionsreaktor). Trycket avlägsnas abrupt och det material, från vilket fiber avlägsnats, tas ut från STEX-reaktorn. STEX-behandlingen ger en ström rik på hemicellulosa och en ström rik på små träpartiklar och lignocellulosisk
 20 fibermassa. I ett tredje steg laddas träpartiklar, fibrös trämassa eller fibrös massa från återvunna fiber från det föregående stegen, direkt eller indirekt, till en reaktionszon i en reaktor som opererar vid en temperatur i spannet 20-220°C, företrädesvis i spannet 20-150 °C, mest föredraget i spannet 20-130°C. En kokvätska laddas till reaktorn, där nämnda kokvätska innefattar åtminstone en kemikalie med kapacitet att lösa en lignin,
 25 där nämnda kemikalie är endera av

- i) ett organiskt lösningsmedel som innefattar metanol, etanol, ättiksyra eller myrsyra
- ii) en hydrotropisk massaframställningskemikalie, såsom natriumxylensulfonat
- 30 iii) vätskor som innehåller sulfit-, sulfid- eller hydroxidjoner

I ett tredje steg frisätts lignin från cellulosan och löses i kokvätskan för att bilda en vattenhaltig, förbrukad kokvätska.

Den vattenhaltiga förbrukade kokvätskan som innefattar löst lignin separeras från den avlignifierade cellulosamassan genom en eller flera av filtrering, sållning och centrifugering, för att ge en första ström av fibrös massa rik på alfacellulosa med ett lignininnehåll som motsvarar ett kappatal lägre än omkring 30, företrädesvis lägre än
 5 omkring 20, och mest föredraget till ett kappatal lägre än omkring 10, och en andra ström av förbrukad kokvätska som innefattar upplöst lignin. Kappatalet är ett mått på lignininnehållet i cellulosamassa, ett mått som är välkänt för den kunnige användaren.

I ett fjärde steg behandlas nämnda första ström med en massa rik på alfacellulosa med en eller flera av tvättning med en lösning som innefattar ett hydrotropiskt medel, tvätt med vatten, behandling med syre, väteperoxid eller ozon, blekning med substanser som innehåller klor, behandling med enzymer för att avlägsna hemicellulosa och extraktion av hemicellulosor genom behandling av massan med kall eller varm natriumhydroxid, där nämnda behandlingar utförs i för att ge en ren, massa, som kan lösas upp, med högt alfacellulosainnehåll.
 10

I ett fakultativt femte steg löses massa, vilken kan lösas upp och vilken har ett högt alfacellulosainnehåll, i ett cellulosalösningsmedel för att bilda en cellulosadoping, som innefattar åtminstone 5% cellulosa sett till vikt. Cellulosadopingen används fördelaktigen för att bilda nya cellulosafiber, antingen genom att avlägsna cellulosalösningsmedlet för att bilda ett fiberväv eller genom att behandla cellulosadopingen med ett dåligt lösningsmedel för cellulosa, varigenom regenererad cellulosa, i formen av filament
 20 eller en cellulosafilem, bildas.

Lignin avlägsnas från den förbrukade kokvätskan med endera av;

a) Utspädning av en förbrukad kokvätska, vilken innefattar ett hydrotropiskt medel, med vatten och separation av det utfällda och väsentligen svavelfria ligninet från västkan,
 25

b) Destillation av den förbrukade kokvätskan, vilken innefattar organiskt lösningsmedel (etanol, ättiksyra, myrsyra), och återvinning av organiskt lösningsmedel och ett väsentligen svavelfritt lignin.

c) Oxidation, eller partiell oxidation, av förbrukad kokvätska, vilken innefattar svavelhaltiga kemikalier (sulfat, sulfid, sulfid) i en gasgenerator eller en återvinningskokare, där nämnda avlägsnande av lignin utförs för att framställa färsk kokvätska för återvinning för att behandla nya cellulosa-partiklar eller fibrös massa i steg b) och för att återvinna ligninvärdet som bränsle/energi eller som utgångsmaterial för finkemikalietillverkning.
 30
 35

Efter avlägsnande av lignin, återställs och återvinns den förbrukade kokvätskan som färsk kokvätska till koksteget.

Den mekaniska storleksreduceringen av trä i det första steget kan utföras i ett eller flera steg, vilka innefattar flisning och förfining i förfinare och defibratorer. Fördelaktigen utförs förfiningen eller defibreringen i närvaro av ånga. Fakultativt utförs defibrering eller förfining i närvaro av (eller efter behandling med) svaveldioxid eller sulfat.

I ett fakultativt andra steg avlägsnas en sur ström som innefattar nerbruten hemicellulosa (pentosaner) före behandlingen med kokvätskan i det tredje steget.

Det andra och/eller tredje steget utförs i kontinuerliga eller satsvisa kokare, tankreaktorer eller tubreaktorer, som innefattar statiska blandare. Kontinuerliga hydrauliska kokare eller ångvätskefaskokare, såväl som MD-kokare, STX reaktorer eller Pandiakokare kan fördelaktigen användas för de termiska behandlingarna och/eller avlignifieringsreaktionerna som beskrivs häri.

Uppfinningen kännetecknas speciellt av att avlignifieringsförfarandet i det tredje steget är väsentligen kortare i tid i jämförelse med traditionella träavlignifieringsprocesser. Uppehållstiden vid temperatur i kokaren eller reaktorn är kortare än omkring 2 timmar, företrädesvis kortare än omkring 1 timme och mest föredraget under omkring 30 minuter. Den korta uppehållstiden, vilken möjliggörs av föregående behandling av trämaterialiet i det första och andra steget, är en betydande fördel i jämförelse med de långa tider som används för avlignifiering vid traditionell framställning av massa som kan lösas upp. Temperaturen och tiden för kokningen/avlignifieringen i massaprocessen uttrycks traditionellt med H-faktorn. H-faktorn är en kinetisk modell för hastigheten hos avlignifieringen i kraftmassaframställningen. Det är en enkelvariabel modell som kombinerar temperaturen (T) och tid (t) under antagande att avlignifieringen är en enstegsreaktion.

$$H = \int_0^t \exp\left(43,2 - \frac{16115}{T}\right) dT$$

Som en följd av de små storlekarna på träpartiklarna eller fiberbuntarna som framställs i det första stegen i den föreliggande uppfinningen kräver det tredje avlignifieringssteget enligt föreliggande uppfinning väsentligen mindre tid än den som går åt vid avlignifiering i traditionella avlignifieringsprocesser. H-faktorn som används är beroende av träråvaran (hårt trä eller mjukt trä) och huruvida någon kemisk förbehandling

(ånga och/eller syra) gjorts före avlignifieringen. Den H-faktor som används hålls därför lägre än 1500, mer företrädesvis lägre än omkring 1000 och mest föredraget lägre än omkring 600.

5 Under de andra och tredje stegen kan gasformiga substanser (koldioxid, ättiksyra, myrsyra) utvecklas, vilka gaser intermitent avlägsnats för att hålla trycket i kokaren eller reaktorn vid den önskade nivån.

För det tredje steget är den hydrotropiska massaframställningsvägen eller ättiksyra massaframställningsvägen att föredra. Mest föredraget är den hydrotropiska massavägen, vilken har det minst komplicerade återvinningssystemet för förbrukade
10 kokkemikalier.

Hydrotropiska lösningsmedelsämnen är företrädesvis alkalimetallsalter, vilka erhållits från aromatiska enkelringsystem. Särskilt föredraget som hydrotropiskt medel är natriumxylensulfonat. Koncentrationen av de hydrotropiska medlen i den färska kokvätskan är från omkring 20 vikt-% till omkring 60 vikt-% i vatten.

15 Det tredje avlignifieringssteget utförs tills lignininnehållet i den resterande massan är lägre än omkring 5%, företrädesvis lägre än omkring 3% och med föredraget tills lignininnehållet är lägre än 1 vikt-% sett till den torra massan.

Avlignifierad cellulosamassa från det tredje avlignifieringssteget behandlas med en eller flera av syreavlignifiering, peroxid- eller perättiksyrabehandling, kall eller
20 varm alkaliextraktion och/eller behandling med ett hydrotropiskt medel för att bilda en kvalitetscellulosamassa som kan lösas upp, vilken har ett lignininnehåller lägre än omkring 1 vikt-% sett till massan och ett alfacellulosa innehåll som överstiger 90 vikt-%. Förutom att avlägsna lignin till nivåer lägre än 1 vikt-%, minskar också hemicellulosa-innehållet i kvalitetsmassan, som kan lösas upp, vid ligninavlägsningsbehandlingarna.
25 Hemicellulosainnehållet är fördelaktigen lägre än 5% i produktmassan, vilken är rik på alfacellulosa.

Massa, som är rik på högalfa och kan lösas upp, framställd i enlighet med den föreliggande uppfinningen, kan lösa sig något bra cellulosalösningsmedel, såsom natriumhydroxid, NMMO, eller jonvätskor. Före upplösningen kan massan, som kan lösas
30 upp, också reageras med ättiksyra, urea eller koldisulfid för att bilda en cellulosaeater, ett cellulosaxantat eller ett cellulosakarbat, vilka cellulosaderivat är mer lösliga i lösningsmedel såsom natriumhydroxid.

Den cellulosadoping som bildas genom att lösa alfacellulosarik massa, som kan lösas upp, kan omvandlas till nya cellulosafibrer genom att injecera cellulosadoping i
35 ett lösningsmedel med dålig förmåga att lösa cellulosa. Lösningsmedel med låg eller

ingen förmåga att lösa cellulosa är väl kända för den kunniga användaren inom våtfiberspinnning. Alternativt avlägsnas lösningsmedlet från cellulosadopingen genom avdunstning eller tvätt varigenom ett cellulosa fibervävmaterial bildas.

- Den föreliggande uppfinningen beskriver således en billig och effektiv process
- 5 för att framställa en kvalitetsmassa, som kan lösas upp, från återvunna cellulosa fiber eller från trä genom en termomekanisk behandling, storleksreduktion av trä materialet till små partiklar, fiberbuntar eller fiber som bildar en fibrös cellulosa massa, behandla den fibrösa cellulosa massan vid en låg H-faktor med ett avlignifiseringsmedel för att bilda en cellulosa massa med lågt lignin innehåll, vidare att behandla cellulosa massan
- 10 med lågt lignin innehåll för att erhålla en kvalitets cellulosa massa, som kan lösas upp och har ett högt alfacellulosainnehåll, och fakultativt lösa cellulosa rik på hög alfacellulosa i ett lösningsmedel för att bilda en cellulosadopning, vilken doping används för återbildning av nya cellulosa fibrer, filmer eller en fiberväv.

- Sådana regenererade cellulosa fiber är särskilt fördelaktiga för att delvis eller
- 15 fullt ut ersätta viskos eller bomull vid tillverkning av vävda textilier för tillämpningar i hem och kläder.