Ansökan nr. 1200136-8
Vår ref: P114660001

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

Där föreligger ett ökat behov av fibrer för textil- och filtmarknaden vilka framställs i harmoni med ekosystemet. Bomullsfiberframställningen kan inte växa mycket mer och stora mängder vatten och kemikalier används i bomullsframställningskedjan. Tillverkning av regenererade cellulosafibrer från trä genom delignifiering, avlägsnande av hemicellulosa följt av upplösning av cellulosa och återbildande av cellulosafiber har utövats i kommersiell skala i många år. De traditionella delignifieringsprocesserna, såsom kraft-, soda- och sulfitmassaframställning lider emellertid av höga kapital- och driftkostnader. Teknikens ståndpunkt vad avser delignifiering av trä är en tidskrävande 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 trämaterialet behandlas mekaniskt för att frigöra cellulosafibrerna eller fiberbuntar, användas för de flesta exklusiva tillämpningar (såsom tillämpningar med cellulosaderivat eller upplösta cellulosa), eftersom massan har ett högt lignininnehåll. En lämplig process för att framställa en kvalitetscellulosamassa som kan lösas upp, vilken process utnyttjar termomekaniskt träbehandling och/eller återvunnen massa är därför mycket önskvärd.

Den föreliggande uppfinningen avser en stegvis process med låg kapitalkostnad för att tillverka en kvalitetsdissolvingmassa 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 häri 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).

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 5 mm, där nämnda storlek mäts som det längsta avståndet över partikelns perimeter (tjocklek, bredd, eller djup), för att framställa träpartiklar eller en fibrös trämassa. 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 en genomsnittlig freeness (CSF) över omkring 40 ml, företrädesvis högre än 100 ml och mest föredraget till en freenessnivå över 200 ml. Freenessnivån justeras med energiinmatningen (ånga och/eller elektrisk energi) till raffinörer 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 cellulosafibrer (tidningspapper, och liknande) som har ett lignininnehåll 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 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 lignocellulosafibermassa.

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 lignin, där nämnda kemikalie är endera av

i) ett organiskt lösningsmedel som innefattar metanol, etanol, ättiksyra eller myrsyra
ii) en hydrotropisk massaframställningskemikalie, såsom natriumxylensulfonat
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 delignifierade cellulosamassan genom en eller flera av filtrering, sållning och centrifugering, för att ge en första ström med fibrös massa rik på alfacellulosa och med

ett lignininnehåll som motsvarar ett kappatal lägre än omkring 30, företrädesvis lägre än omkring 20, och mest föredraget ett kappatal lägre än omkring 10, och en andra ström med 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, som innefattar 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 dissolvingmassa med högt alfacellulosainnehåll.

I ett fakultativt femte steg löses dissolvingmassa med ett högt alfacellulosainnehåll i ett cellulosalösningsmedel för att bilda en cellulosalösning, som innefattar åtminstone 5% cellulosa sett till vikt. Cellulosalösningen används fördelaktigen för att bilda nya cellulosafibrer, antingen genom att avlägsna cellulosalösningsmedlet för att bilda en fiberduk (eng. "*nonwoven web*") eller genom att behandla cellulosalösningen med ett lösningsmedel med ringa förmåga att lösa cellulosa, varigenom regenererad cellulosa, i formen av filament eller en cellulosafilm, bildas.

Lignin avlägsnas från den förbrukade kokvätskan med endera av;

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

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, sulfit, sulfid) i en gasgenerator eller en återvinningskokare, där nämnda avlägsnande av lignin utförs för att framställa färsk kokvätska för återvinning för att behandla nya cellulosapartiklar eller fibrös massa i steg b) och för att återvinna ligninvärdet som bränsle/energi eller som utgångsmaterial för finkemikalietillverkning.

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 sulfit.

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 fördelaktligen användas för de termiska behandlingarna och/eller delignifieringsreaktionerna som beskrivs häri.

Uppfinningen kännetecknas speciellt av att delignifieringsförfarandet i det tredje steget är väsentligen kortare sett till tid i jämförelse med traditionella trädelignifieringsprocesser. Uppehållsstiden 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 trämaterialet i det första och andra steget, är en betydande fördel i jämförelse med de långa tider som används för delignifiering vid traditionell framställning av dissolvingmassa. Temperaturen och tiden för kokningen/delignifieringen i massaprocessen uttrycks traditionellt med H-faktorn. H-faktorn är en kinetisk modell för hastigheten hos delignifieringen i kraftmassaframställningen. Det är en enkelvariabel modell som kombinerar temperaturen (T) och tid (t) under antagande att delignifieringen är en enstegsreaktion.

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

Som en följd av de små storlekarna hos träpartiklarna eller fiberbuntarna som framställs i det första stegen i den föreliggande uppfinningen kräver det tredje delignifieringssteget enligt föreliggande uppfinning väsentligen mindre tid än den som går åt vid delignifiering i traditionella delignifieringsprocesser. H-faktorn som används är beroende av träråvaran (hårt trä eller mjukt trä) och huruvida någon kemisk förbehandling (ånga och/eller syra) gjorts före delignifieringen. Den H-faktor som används hålls därför lägre än 1500, mer företrädesvis lägre än omkring 1000 och mest föredraget lägre än omkring 600.

Under de andra och tredje stegen kan gasformiga substanser (koldioxid, ättiksyra, myrsyra) utvecklas, vilka gaser intermitent avlägsnas 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 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.

Det tredje delignifieringssteget 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 delignifieringssteget behandlas med en eller flera av syredelignifiering, peroxid- eller perättiksyrabehandling, kall eller varm alkaliextraktion och/eller behandling med ett hydrotropiskt medel för att bilda en kvalitetsdissolvingcellulosamassa med 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 hemicellulosainnehållet i kvalitetsdissolvingmassanvid ligninavlägsningsbehandlingarna. Hemicellulosainnehållet är fördelaktigen lägre än 5% i produktmassan, vilken är rik på alfacellulosa.

Dissolvingmassa, som är rik på högalfa, framställd i enlighet med den föreliggande uppfinningen, kan lösas i vilket bra cellulosalösningsmedel som, såsom natriumhydroxid, NMMO, eller jonvätskor. Före upplösningen kan disslovingmassan också reageras med ättiksyra, urea eller koldisulfid för att bilda en cellulosaester, ett cellulosaxantat eller ett cellulosakarbamat, vilka cellulosaderivat är mer lösliga i lösningsmedel såsom natriumhydroxid.

Den cellulosalösning som bildas genom att lösa alfacellulosrik dissolvingmassa, kan omvandlas till nya cellulosafibrer genom att injicera cellulosalösningen i ett lösningsmedel med ringa förmåga att lösa cellulosa. Lösningsmedel med låg eller ingen förmåga att lösa cellulosa är väl kända för den kunniga användaren inom våtfiberspinning. Alternativt avlägsnas lösningsmedlet från cellulosadopingen genom avdunstning eller tvätt varigenom ett cellulosafibervävmaterial bildas.

Den föreliggande uppfinningen beskriver således en billig och effektiv process för att framställa en kvalitetsdissolvingmassa från återvunna cellulosafiber eller från trä genom en termomekanisk behandling, storleksreduktion av trämaterialet till små partiklar, fiberbuntar eller fiber för att bilda en fibrös cellulosamassa, vilken fibrös cellulosamassan behandlas med ett delignifieringsmedel vid en låg H-faktor för att bilda en cellulosamassa med lågt lignininnehåll, vilken cellulosamassan med lågt lignininnehåll behandlas för att erhålla en kvalitetsdissolvingcellulosamassa med ett högt alfacellulosainnehåll, och vilken cellulosa rik på hög alfacellulosa fakultativt löses i ett lösningsmedel för att bilda en cellulosalösning, vilken lösning används för återbildning av nya cellulosafibrer, filmer eller en fiberduk.

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