



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110462130 A

(43)申请公布日 2019.11.15

(21)申请号 201780084335.8

(22)申请日 2017.11.23

(30)优先权数据

62/426,058 2016.11.23 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2019.07.23

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/BR2017/050355 2017.11.23

(87)PCT国际申请的公布数据

WO2018/094493 EN 2018.05.31

(71)申请人 苏扎诺有限公司

地址 巴西巴伊亚州

(72)发明人 H·O·R·拉米雷斯

B·J·德穆内尔

(74)专利代理机构 北京坤瑞律师事务所 11494

代理人 封新琴

(51)Int.Cl.

D21C 3/26(2006.01)

D21C 7/00(2006.01)

D21H 11/02(2006.01)

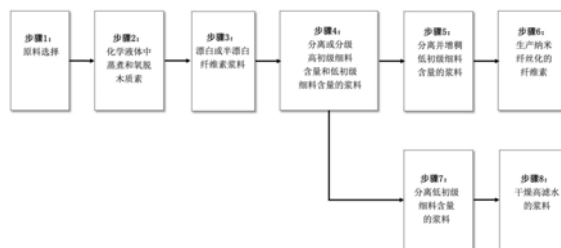
权利要求书1页 说明书6页 附图11页

(54)发明名称

以降低的能耗集成生产纳米纤丝纤维素和迎合市场的高滤水性浆料的方法

(57)摘要

本发明涉及将纤维素浆料分离成具有不同滤水和形态特征的不同级份,以及使用这些级份的一部分生产纳米纤维素的用途。该方法合并了纤维分离,增稠至一定稠度,具有高滤水能力的纤维素浆料的滤水和干燥以及从高初级细料含量的浆料生产纳米纤维素的各单一操作。该方法可以考虑任何纤维素浆料纤维,它们衍生自短纤维或长纤维木材,例如桉树、伞房树、桦树、白杨树、松树、再生纤维等,这些木材的残留物如树皮、锯末等。



1. 一种以低能耗来生产纤丝化纳米纤维素的方法,其特征在于,包括下述步骤:
 - a) 蒸煮和漂白生物质,产生富含纤维素和半纤维素聚合物链的块,包含非常少量的木质素和提取物。
 - b) 从具有下列特征的纤维生产线中选择并引导纤维素材料:b.1) 平均纤维长度:0.3至2.5毫米和b.2) 初级细料含量:按质量计3%至30%的细料;
 - c) 通过分级系统分级所选的材料;
 - d) 将一股物流与步骤c)中获得的高初级细料含量的材料级份分离,初级细料的百分比范围为10%至90%,稠度为0.02%至1%;
 - e) 增稠该物流直至稠度为2%至15%;
 - f) 将所增稠的材料送到纳米纤丝纤维素生产工艺中,其中所述增稠的材料受到机械精制能量,用于生产纳米纤丝纤维素的能耗小于普通纤维素浆料原材料的能耗。
 - g) 分离出具有较低初级细料含量的另一级份物流,所谓的高滤水浆料,呈现质量为约3至8%的细料,且具有显著较低的抗滤水性和保水性值,表现出 $^{\circ}\text{SR}$ 降低15%至50%之间,且保水性值降低7%至35%之间;以及
 - h) 以较低的干燥能耗在浆料干燥机中干燥低初级细料含量的浆料,与用于干燥普通浆料的能量相比,这种降低通常在总能量的2%至10%之间。
2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述纤维素材料选自漂白纤维素、半漂白纤维素、未漂白纤维素、再生纤维及其组合。
3. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述方法在步骤b)之后还包括步骤d),所述步骤d)涉及获得90-10%纤维的百分比范围内的纤维级份。
4. 根据权利要求3所述的方法,其特征在于,所述纤维级份被引导至纤维素生产的步骤e)。
5. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,步骤c)的纳米纤维素生产方法包括以下步骤:
 - c.1) 将细料级份增稠至3-25%;和
 - c.2) 生产NFC纳米纤维素。
6. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,步骤b)通过选自包括加压篮式筛分系统、细颗粒回收洗涤器、水力旋流器及其组合的组的分级系统进行。
7. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,步骤c)的精制能量可以与酶促处理相关。
8. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,步骤d)的高初级细料含量的浆料具有20-95之间的 $^{\circ}\text{SR}$ 和140-690%之间的保水性值。
9. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,步骤f)的纳米纤丝化纤维素生产方法与酶促处理有关。

以降低的能耗集成生产纳米纤丝纤维素和迎合市场的高滤水性浆料的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及生产纳米纤丝化纤维素和高滤水能力的特制的浆料,且降低了两种物流的能耗。

[0002] 该方法在于将标准的纤维素浆料分离成具有不同滤水和形态特征的不同级份,以及使用一种级份生产用于生产纳米纤丝的富含初级细料的浆料和指定用于纸张市场的包含低初级细料含量的高滤水性浆料。

[0003] 该方法合并了浆料蒸煮、漂白、纤维分离、高滤水浆料级分的干燥和将高初级细料含量的浆料增稠至一定稠度的各单一操作,以便能够对其进行适当的纳米纤丝化。

[0004] 背景

[0005] 纤维素浆料的生产涉及若干化学和物理工艺,这些工艺导致木材原料的各组分(通常包括纤维素纤维和原纤维、半纤维素,木质素分子和提取物或树脂组分)分离。

[0006] 最初,在与解剖结构相关的上述原材料中存在纤维素颗粒的宽粒径分布,并且其一部分具有减小的长度。在这些工艺中,除了由蒸煮和漂液引起的化学脆化之外,在减压器、泵和搅拌器等设备中的机械摩擦导致这些颗粒在全部得到的纤维中的含量出现或增加。由于它们从未遭受任何种类的精制效果,这些颗粒被命名为初级纤维素细料,以区别于造纸过程中产生的被称为二次细料任何细颗粒。

[0007] 在制浆和漂白过程中产生的这些细料以及原料中天然存在的细料的含量构成纤维素浆料中存在的全部颗粒,其近似尺寸在长度上小于200微米。

[0008] 细料被定义为能够线性穿过筛网的颗粒,筛网的目数小于200(孔径为74微米)或长度小于200微米(Tappi T261cm 10,2010-通过湿筛得到的按纸浆料重量的细料级份)。

[0009] 这些颗粒具有高比表面积和高亲水能力,其中它们的存在使得难以对浆料和造纸机中的纤维素糊滤水。

[0010] 然而,它们的小尺寸显示它们是用于生产纳米纤丝纤维素的良好原材料,其中与使用标准纤维素浆料相比,用于此目的的富含细料的纤维素糊实现更低的能量成本和/或更好的质量潜力。

[0011] 纤丝化纳米纤维素的生产包括加工步骤,其中精制是主要处理。但也有精制处理与化学和/或酶促处理的组合。然而,由于高精制能耗以及用于生产纤丝化纳米纤维素的化学品或酶的成本,因而能耗很高。由于这个问题,开发可以降低能耗的新替代品是很重要的。在本申请所述的这种新方法中,研究了通过改变用于生产纳米纤丝化纤维素的原料来最小化精制能耗的可能性。虽然大多数现有工艺使用常规的(未分级或分离的)纤维素浆料来生产纳米纤丝化纤维素,这个新工艺定义了分级原始纤维素浆料以获得富含初级细料和较短的纤维的级份的方法,该级份是生产纳米纤丝化纤维素的基础原料。

[0012] 于2013年12月19日公开的国际申请W02013/188657A1,发明名称为“制备纳米纤维素纤维的能量有效的方法”,描述了将化学(臭氧)和/或酶促处理和机械处理(精制)相结合的方法。所描述的方法涉及提高能量效率,其通过浆料的脱聚合程度和达到二级细料的某

一水平的精制能耗来测量(达到非常高水平的细料不是起始浆料材料,而是一种确定精制过程后获得的纳米纤维质量的方法,产生大量的二次细料)。所描述的方法基于从一种常见的纤维素浆料(其包括纤维要素且未分离或分级)开始。用于生产纳米纤维化纤维素的原料绝不会是来源于与浆料相分离相关的初级细料类型,与在此描述的方法中提出的不同。

[0013] 制备纳米纤维化纤维素的另一种方法描述于2015年11月12日公开的国际申请W02015/171714,发明名称为“纳米纤维化纤维素的高效生产”。与本发明不同,该文献描述了纤维素浆料以其原始形式(而不是富含初级细料的浆料的形式)的精制处理。该方法包括分两步处理浆料,其中第一步用不同于第二步中使用的精制要素进行。

[0014] 于2015年11月12日公开的国际申请W02015/171714,题目为“纤维素纤维、纳米纤维和微纤维:来自植物生理学和纤维技术的观点的MFC组分的形态序列”也描述了由原始的普通浆料产生的微米和纳米纤维化纤维素的尺寸,而不是产生新的和独特的原料的益处。

[0015] 于2009年11月24日公开的国际申请PCT/FI2010/050897也描述了纤维化纳米纤维素生产中的高精制能耗,并提出了漂白剂(作为添加剂)的用途,但它在任何时候,都没有描述使用富含初级细料的浆料来代替未分级的纤维素作为原料。

[0016] 国际申请W02014106684还公开了微纤化纤维素生产中的高能耗,并提出了通过交替精制和洗涤的组合方法的解决方案,从而获得稠度的增加以最小化能耗。

[0017] 于2014年6月5日公开的国际申请W02014085730A1提供了将生物质分级成不同化学组分和纤维素的方法。本文提到的分级是指生物质组分:纤维素,与木质素和半纤维素的分离,且因此,它与本发明没有任何相似性。提取的纤维素的用途是纳米晶体纤维素的生产,其也不是本发明的目的。

[0018] 由Qsong,S.2013等人发表的题为“从机械浆料细料生产纳米-木质素-纤维素的方法”的研究论文,发表于Nordic Pulp&Paper Research Journal (NPPRJ) 第472-479页,第28卷,描述了一项研究,其中机械浆料被分离,且较短的颗粒通过均质化被引导至纳米-木质素-纤维素生产。它在初始原料(机械浆料)上完全不同于本发明,并且在所生产的最终产品与本发明相差甚至更多:纳米-木质素-纤维素,因为其组合中木质素的含量高。而且,加工的类型是不同的,它是通过均质化而不是通过精制能量应用来进行的。

[0019] 通常,精制机械处理是最常用的生产纳米纤维化纤维素的方法,其导致形态特征的显著变化。从现有技术中已知的出版物,虽然提到作为二次细料的细料,但是仅在精制处理过程中产生,而在本发明中,细料全部是其初级细料,从原始的纤维素分级,因此是生产纳米纤维化纤维素的原料。发明概述

[0020] 本发明的一个目的是提供一种以低能耗来生产纤维化纳米纤维素和高滤水能力的市场浆料的方法,包括下述步骤:

[0021] a) 蒸煮和漂白生物质,产生富含纤维素和半纤维素聚合物链的块,包含非常少量的木质素和提取物。

[0022] b) 从具有下列特征的纤维生产线中选择并引导纤维材料:b.1) 平均纤维长度:0.3至2.5毫米和b.2) 初级细料含量:按质量计3%至30%的细料;

[0023] c) 通过分级系统分级所选的材料;

[0024] d) 将一股物流与步骤c)中获得的高初级细料含量的材料级份分离,初级细料的百分比范围为10%至90%,稠度为0.02%至1%;

[0025] e) 增稠该物流直至稠度为2%至15%；

[0026] f) 将所增稠的材料送到纳米纤丝纤维素生产工艺中,其中所述增稠的材料受到机械精制能量,用于生产纳米纤丝纤维素的能耗小于普通纤维素浆料原材料的能耗。

[0027] g) 分离出具有较低初级细料含量的另一级份物流,所谓的高滤水浆料,呈现质量约为3至8%的细料,且具有显著较低的抗滤水性和保水性值,表现出 $^{\circ}\text{SR}$ 降低15%至50%之间,且保水性值降低7%至35%之间;以及

[0028] h) 以较低的干燥能耗在浆料干燥机中干燥低初级细料含量的浆料,与用于干燥普通浆料的能量相比,这种降低通常在总能量的2%至10%之间。

附图说明

[0029] 通过参考附图和下面的描述可以更好地理解本发明的结构和操作,连同其另外的优势:

[0030] 图1示出了从本发明获得下述产品的简化方案:纳米纤丝纤维素和用于造纸的高滤水浆料。

[0031] 图2显示了硫酸盐浆厂中的细料形成(由Britt Jar测量)和纤维宽度(通过光学形态测量)的演变的示例。

[0032] 图3显示了浆料样品(低细料含量和高细料含量)中存在的细料材料在极端条件下的表征。

[0033] 图4示出了在实验室条件下,细料对浆料的滤水性的影响。

[0034] 图5(a)-(c)显示了处理过的具有低细料含量的浆料的形态表征,显示了就初级细料含量而言的性质和独特性,伴随着整体纤维长度和纤维宽度的增加。

[0035] 图6(a)-(d)示出了中试规模下产生的具有低细料含量的浆料(所谓的高滤水浆料),就从未干燥的桉树浆料的抗滤水性($^{\circ}\text{SR}$)、保水性值、体积和吸水性而言的表征。

[0036] 图7示出了中试工厂实验数据,显示了用含有减少初级细料含量的高滤水浆料压榨后的干燥度增加,且显示了处理过的(高滤水)浆料的干燥度含量的增加。干燥度是能耗的直接测量。干燥度越高,在浆料机中干燥浆料的能耗越小。

[0037] 图8(a)-(e)显示了通过中试方法产生的高细料含量的浆料的表征,考虑了浆料的形态和滤水特征。

[0038] 图9显示了基于实验室获得的4种不同类型的浆料的纳米纤丝纤维素的高分辨率显微镜观察结果:参照或标准普通浆料;具有按质量计25%初级细料的高初级细料含量的浆料;具有按质量计50%初级细料的高初级细料含量的浆料;具有按质量计75%初级细料的高初级细料含量的浆料;中试实验的具有37%的高初级细料含量的浆料显示出所有样品能够在最终的纳米纤丝材料中产生纳米尺寸。

[0039] 图10显示了标准纤维素纤维的按比例的比例图,用于与纳米纤丝纤维素比较。应注意其比例比图9中所示的高10倍。

[0040] 图11示出了不同的初级细料含量的样品(包括中试条件下产生的高细料含量的浆料)中纳米纤丝的宽度的平均值,显示了所产生的所有纳米纤丝纤维素具有相似的纳米纤丝的平均宽度。

[0041] 图12(a)示出了与添加有纳米纤丝纤维素的标准浆料的抗拉强度的比较,以便评

估就给定浆料中抗拉强度产生而言的纳米纤丝纤维素的质量,显示了就生产的纳米纤丝的质量而言,所有浆料都是类似的。

[0042] 图12(b)示出了与添加有纳米纤丝纤维素的标准浆料的抗滤水性的比较,以便评估就给定浆料中SchopperRiegler程度增量产生而言的纳米纤丝纤维素的质量,显示了就生产的纳米纤丝的质量而言,所有浆料都是类似的。

[0043] 图13示出了在每天能够生产2吨的中试计划中生产给定质量的纳米纤丝纤维素所消耗的以kwh/公吨计的能耗,显示出当高初级细料含量的浆料用作生产纳米纤维素的原料时,能耗显著降低。

具体实施方式

[0044] 尽管本发明可以以多种实施方式实施,但是在附图和以下详细讨论中示出了优选的实施方式,应理解本公开内容应被认为是本发明原理的示例,并非旨在将本发明限制于本文所示和所述的内容。

[0045] 本发明涉及以较低的能耗来生产纳米纤丝纤维素和具有高滤水能力的浆料的方法。与根据本发明提出的不同水平的试验浆料相比,本文设定的能耗基于对参照(标准或普通)浆料进行的相同处理。

[0046] 以降低的能耗生产纤维素初级细料原料是可行的,该纤维素初级细料通过分级纤维素浆料,然后进行精制处理获得。

[0047] 尽管纤丝化的纳米纤维素生产方法涉及类似的单一操作,但本发明涉及预分级的原料与独特的工艺参数相结合来以显著降低的能耗生产具有纳米尺寸的纤维素材料的新用途。

[0048] 本发明的优选实施方式涉及以低能耗生产纳米纤丝纤维素的方法,其包括以下步骤:

[0049] a) 蒸煮和漂白生物质,产生富含纤维素和半纤维素聚合物链的块(mass),包含非常少量的木质素和提取物。

[0050] b) 从具有下列特征的纤维生产线中选择并引导纤维材料:b.1) 平均纤维长度:0.3至2.5毫米和b.2) 初级细料含量:按质量计3%至30%的细料;

[0051] c) 通过分级系统分级所选的材料;

[0052] d) 将一股物流与步骤c)中获得的高初级细料含量的材料级份分离,初级细料的百分比范围为10%至90%,稠度为0.02%至1%;

[0053] e) 增稠该物流直至稠度为2%至15%;

[0054] f) 将增稠的材料送到纳米纤丝纤维素生产工艺中,其中该增稠的材料受到机械精制能量,与酶促处理相关或不相关,且用于生产纳米纤丝纤维素的能耗小于普通纤维素浆料原材料的能耗。

[0055] g) 分离出具有较低初级细料含量的另一级份物流,所谓的高滤水浆料,呈现质量为约3%至8%的细料,优选4%至7%之间,且具有显著较低的抗滤水性和保水性值,通常表现出 $^{\circ}\text{SR}$ 降低15%至50%之间,更优选20%至40%之间,保水性值降低7%至35%之间,更优选10%至25%之间;

[0056] h) 以较低的干燥能耗在浆料干燥机中干燥低初级细料含量的浆料,与用于干燥普

通浆料的能量相比,这种降低通常在总能量的2%至10%之间。

[0057] 在步骤a)中,纤维素材料选自蒸煮材料,并且可以是漂白纤维素、半漂白纤维素、未漂白纤维素、再生纤维及其组合。

[0058] 该方法可以考虑任何纤维素浆料纤维,它们衍生自短纤维或长纤维木材,例如桉树、伞房树、桦树、白杨树、松树等,这些木材的残留物如树皮、锯末等,以及任何类型的再生纤维,优选桉树和伞房树。

[0059] 然后在步骤b)中优选通过分级系统分级预选的材料,但在一个或多个步骤中不限于加压篮式筛分系统,细颗粒回收洗涤器或水力旋流器,其中可以使用上述装置的组合。

[0060] 然后使从步骤b)获得的高初级细料材料级份进行增稠和纳米纤丝纤维素生产过程,其中该级份将经受精制能量,使得其要素尺寸减小到纳米级分。

[0061] 具有较低初级细料含量的纤维级份含有质量为大约3至8%的细料,优选4%至7%之间,具有显著较低的抗滤水性和保水性值。

[0062] 在步骤d)中,高初级细料含量的浆料表征为 $^{\circ}\text{SR}$ 在20和95之间;保水性值在140至690%之间。

[0063] 在步骤g)中,浆料干燥器之后的来自于桉树处理的高滤水浆料的特定的绝对变量是:细料含量在3%至8.5%之间,优选在4至7%之间,保水性值在90至140g/g之间,更优选在110和130之间,并且 $^{\circ}\text{SR}$ 在12和19之间,更优选在14和17之间。

[0064] 图1简要描述了从原料选择到生产纳米纤丝纤维素和高滤水浆料的过程步骤。

[0065] 图2描述了两个不同的硫酸盐浆厂中的细料含量的增加,显示了根据工艺过程的细料含量的新月形曲线。由于设备的种类、蒸煮强度和纤维所承受的机械能,每个工厂的曲线可能略有不同。

[0066] 同样地,由于化学剥离反应,纤维的宽度也减小,这也有助于纤维类别的增加和产生,即所谓的初级细料。

[0067] 图3显示了纤维(右侧)和初级细料(左侧)的微观方面。初级细料样品中存在大量短纤维和小要素,而在去除材料的样品中几乎看不到,通过所产生的空隙体积的物理和化学改善的流动以使得浆料具有高滤水性。

[0068] 图4显示了由SchopperRigler度($^{\circ}\text{SR}$)和保水性值代表的滤水性方面的初级细料的影响(以质量百分比计,通过Britt Jar测量)。该值清楚地表明了初级细料的存在对纤维滤水性的高度影响。

[0069] 图5显示了高滤水浆料的形态特征,其中初级细料含量减少到一半,并且纤维长度和宽度增加。

[0070] 图6显示了具有较低细料含量的中试规模产生的浆料的滤水性和吸收性能特征。就抗滤水性($^{\circ}\text{SR}$)、保水性值、体积和吸水性而言,所谓的高滤水浆料的特性验证了滤水性能有相当大的提高,这表明在浆料和造纸机中干燥这种浆料具有很高的降低能耗的潜力。没有细料也会产生更大块的浆料,使浆料能够每克浆料吸收更多的水。

[0071] 图7显示了浆料机压榨后干燥度的可能增加,使浆料干燥的能量节省2%至10%之间。

[0072] 图8显示了通过中试过程产生的高初级细料含量的浆料的性质。在图8a)中,所示的初级细料含量具有从中试试验中使用的一种条件获得的值,并且根据需求和所采用的技

术装置而可以更高或更低。如项目b和c所验证的,对滤水性的影响很大,显示出因浆料中存在初级细料而导致的非常高的滤水和保水性值。项目d和e显示了测量的平均纤维长度和宽度,表明材料中包含的纤维也比常规纤维短和窄。

[0073] 图9示出了显示由增加的初级细料含量的样品产生的纳米纤维宽度的图像的实例。

[0074] 通过评估每个样品的400个测量值,从至少10个高分辨率图像中得到其宽度的平均值,并且导致所有样品的宽度非常相似,这表明纳米纤丝纤维素的质量是相同的,如图11所示。

[0075] 图12显示了就抗拉强度和抗滤水性增加而言通过添加纳米纤丝纤维素来改变给定的标准浆料的性质的潜力的表征。

[0076] 从图12中可以看出,由标准浆料和高初级细料含量的浆料产生的纳米纤丝纤维素的质量没有差异。

[0077] 图13显示了在能够每天生产2吨的中试计划中,生产给定质量的纳米纤丝纤维素所消耗的以kWh/公吨计的能耗。按照惯例,并且基于通过精制能量获得纳米纤维素的文献和机器结构(请参见文献W02013/188657),当在形态测量中获得的90%的颗粒的长度尺寸小于200微米时,根据ISO/TS 20477:2017-纳米技术标准术语及其关于纤维素纳米材料的定义,根据其三个尺度中的至少一个在1至100纳米之间的定义,可以将产品视为纳米纤丝化纤维素。

[0078] 在表13中,显示出获得大量较小颗粒所需的能量远低于标准浆料。考虑到90%的标准值,总净能量减小到一半。还可以看出,如果需要,施加的能量可以使得纳米纤丝化纤维素的质量可以增加(通过增加尺寸小于200微米的纤维的量)。

[0079] 因此,虽然仅示出了本发明的一些实施方式,但是应该理解,本领域技术人员可以在不脱离本发明的精神和范围的情况下进行若干省略、替换和改变。所描述的实施方式在所有方面都应被认为仅是说明性的而不是限制性的。

[0080] 明确规定以基本上相同的方式执行相同的功能以实现相同的结果的要素的所有组合都在本发明的范围内。在所描述的实施方式中的要素替换为另一个也被完全包含和设想。

[0081] 还应该理解,一些附图不一定按比例绘制,并且本质上是概念性的。因此,其预期由如所附权利要求的范围限制。

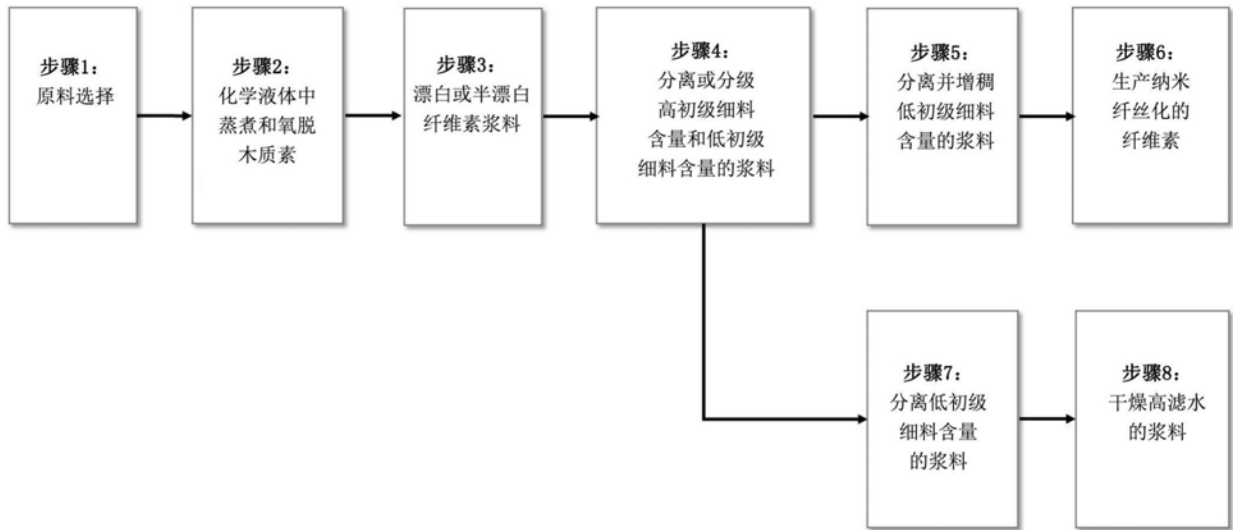


图1

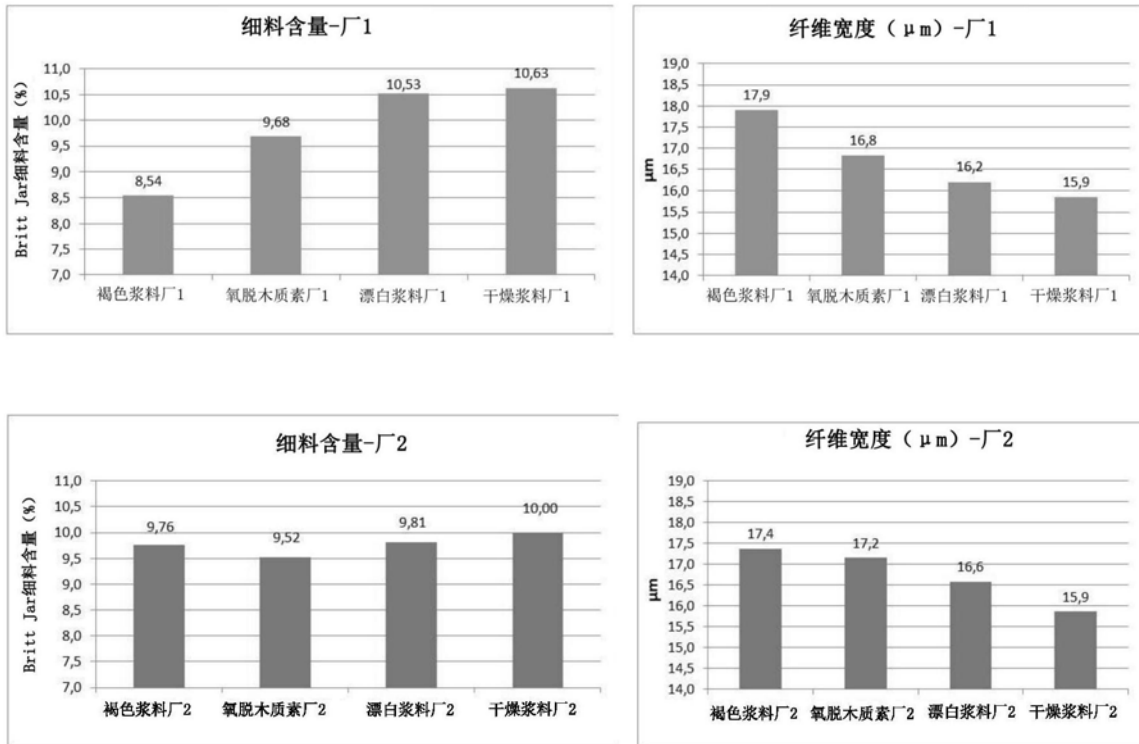


图2

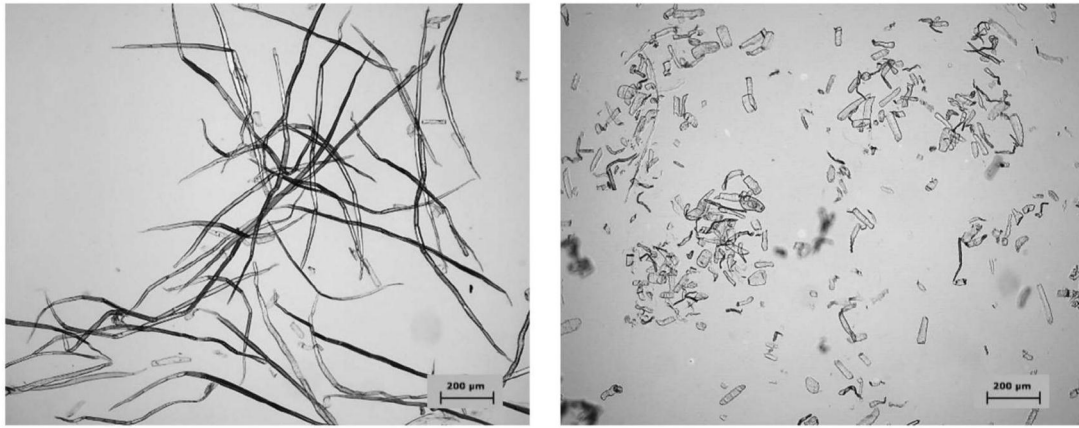


图3

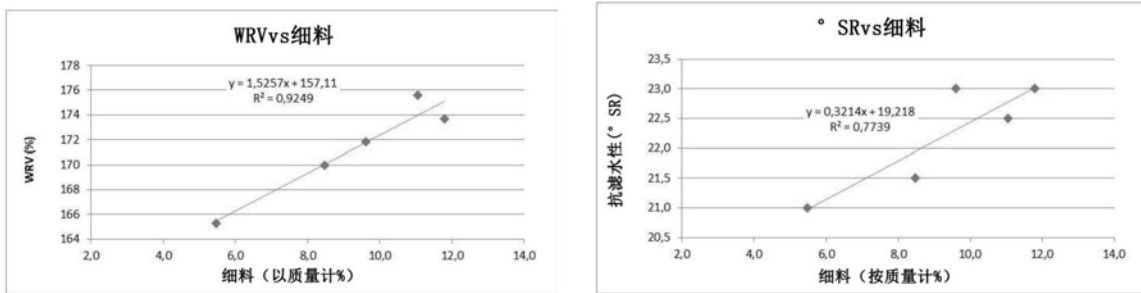


图4

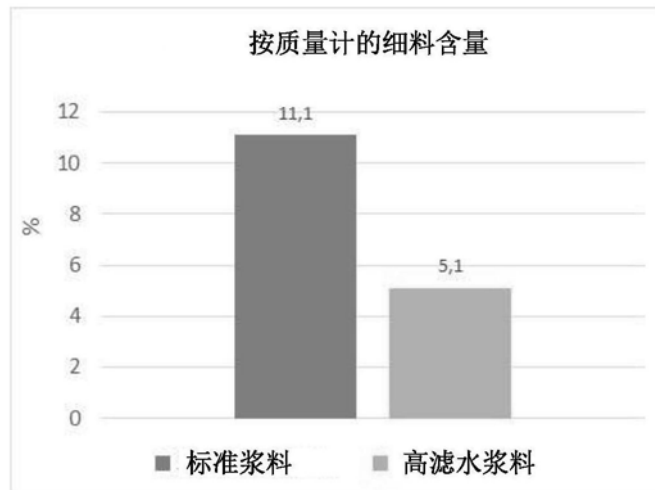


图5 (a)

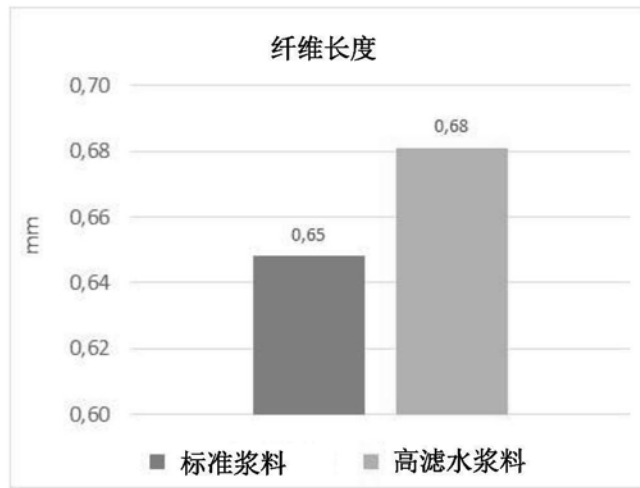


图5 (b)

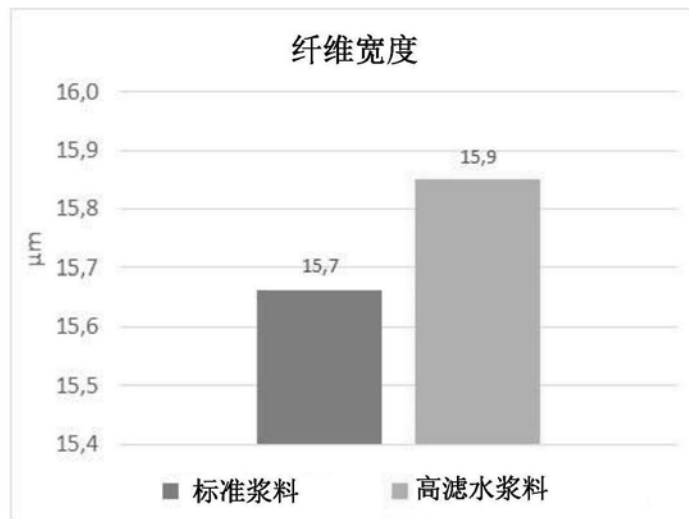


图5 (c)

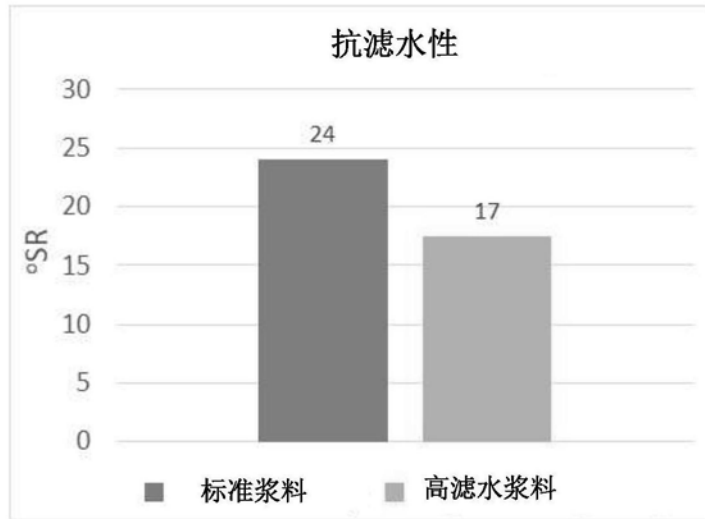


图6 (a)

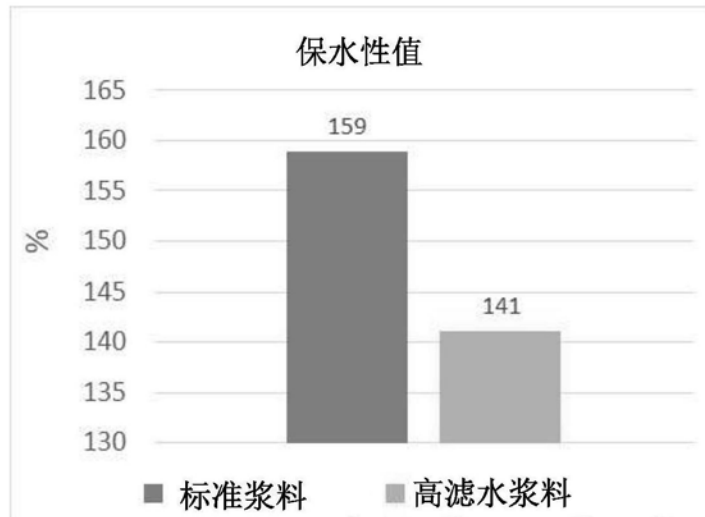


图6 (b)

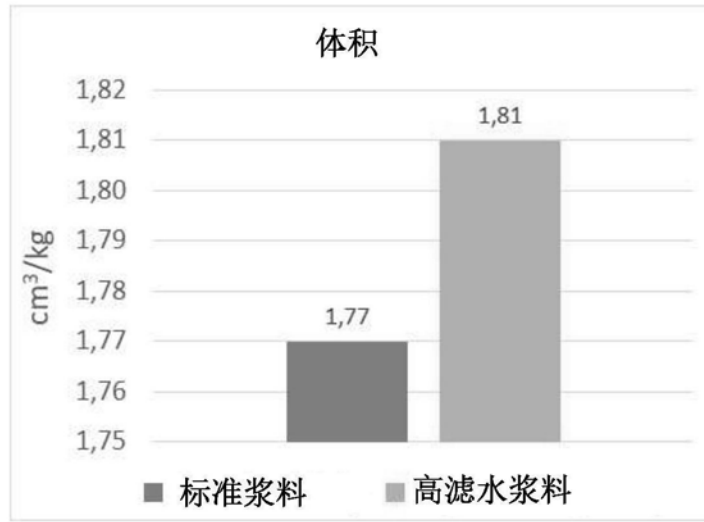


图6 (c)

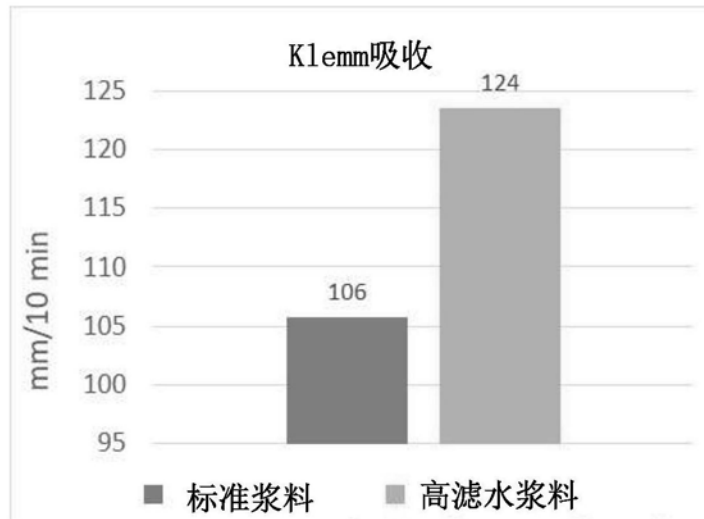


图6 (d)

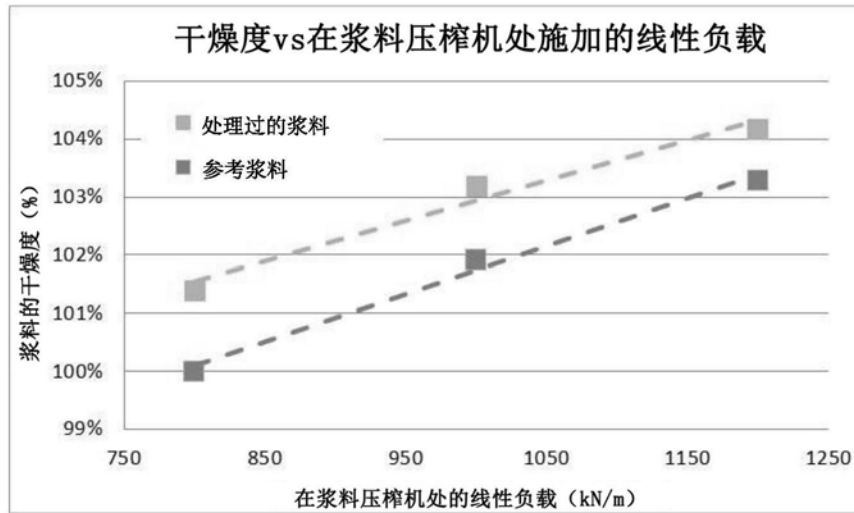


图7

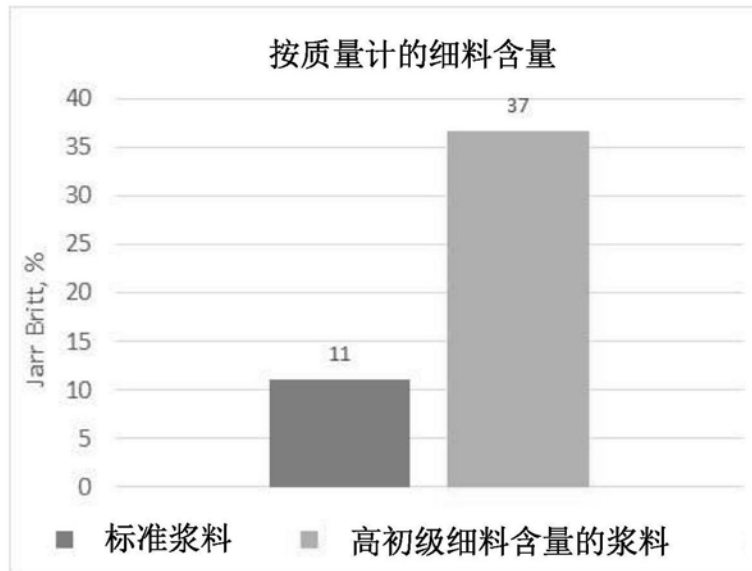


图8 (a)

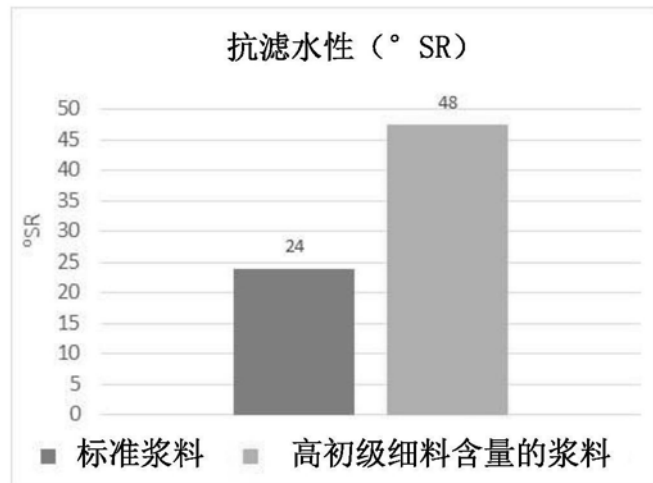


图8 (b)

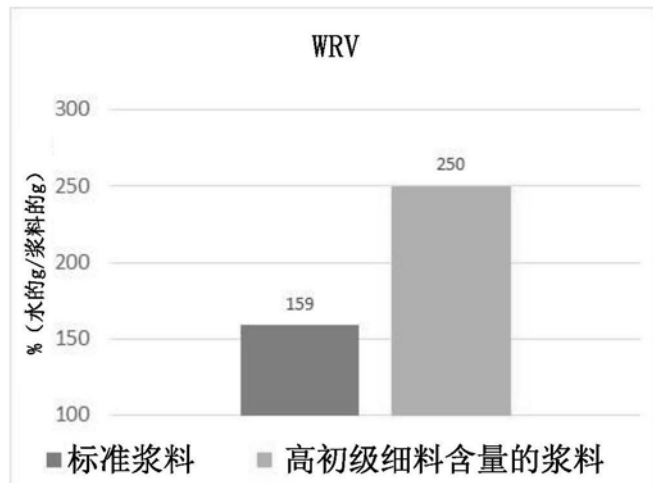


图8 (c)

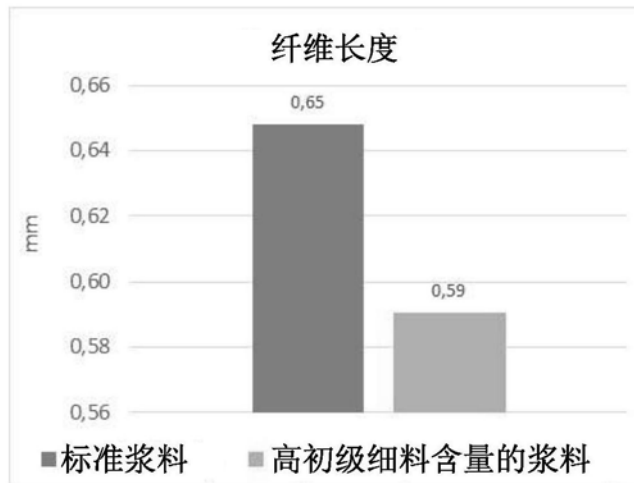


图8 (d)

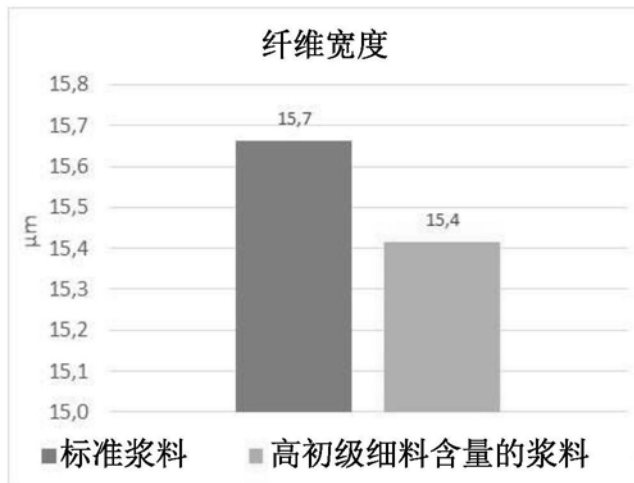


图8 (e)

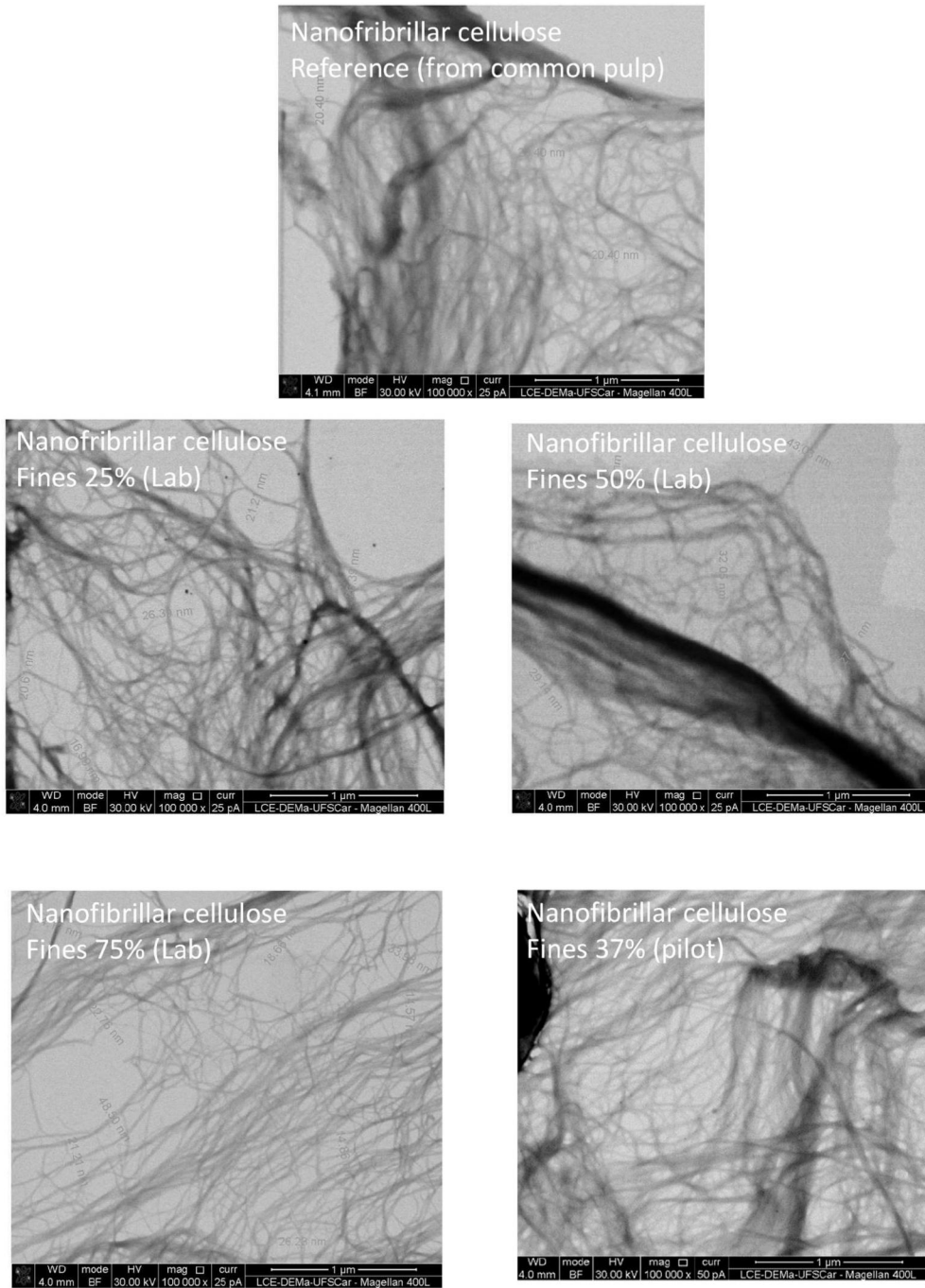


图9

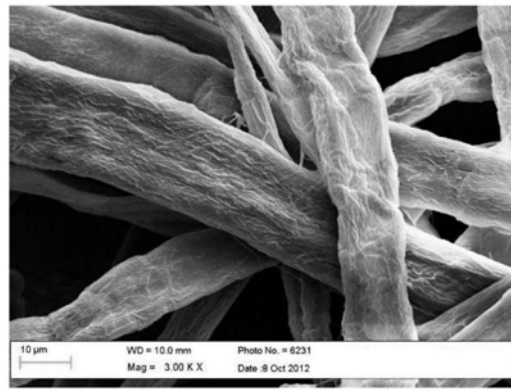


图10

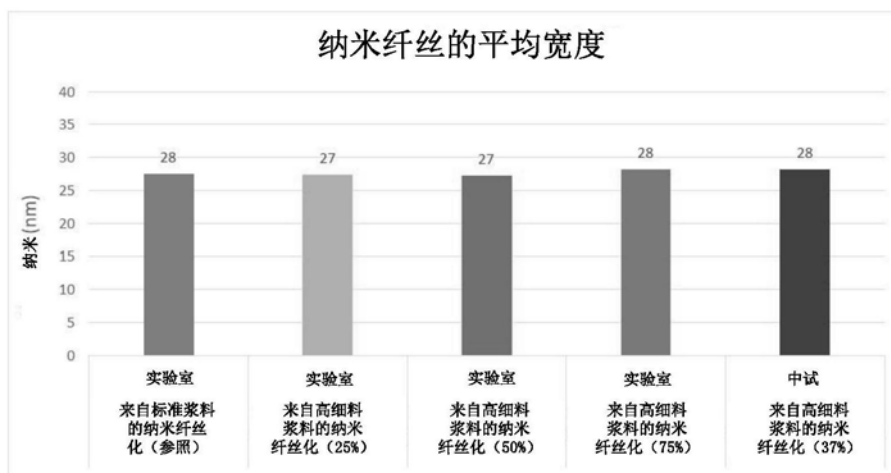


图11

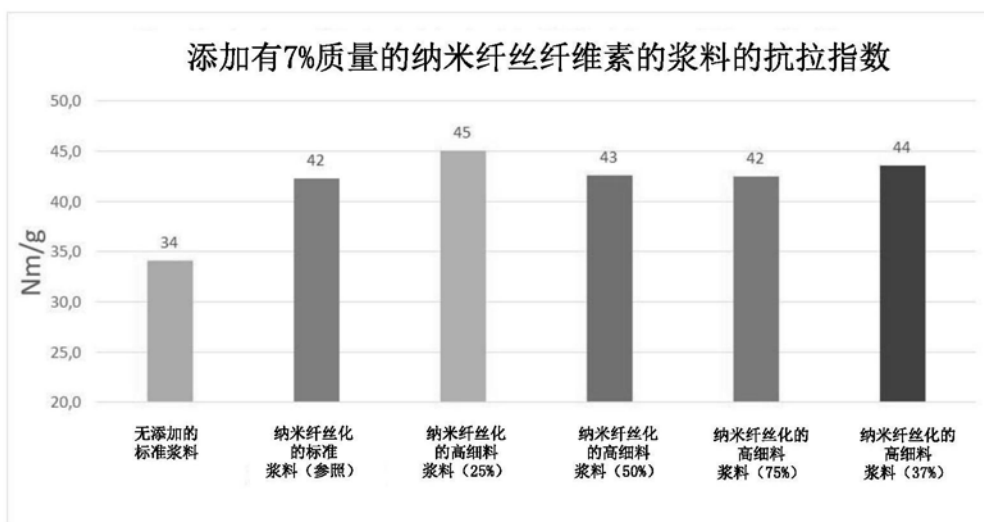


图12(a)

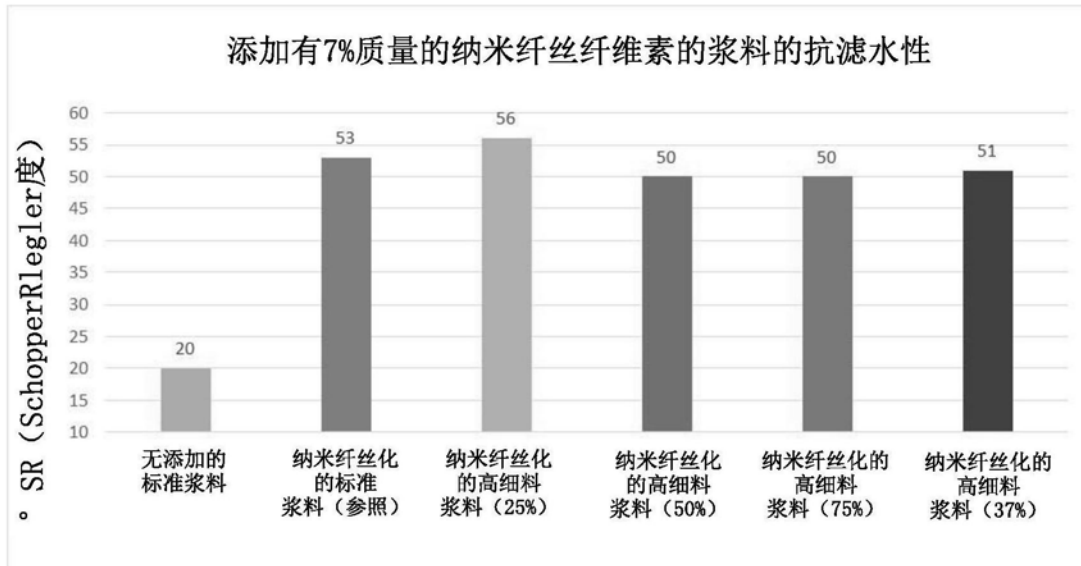


图12 (b)

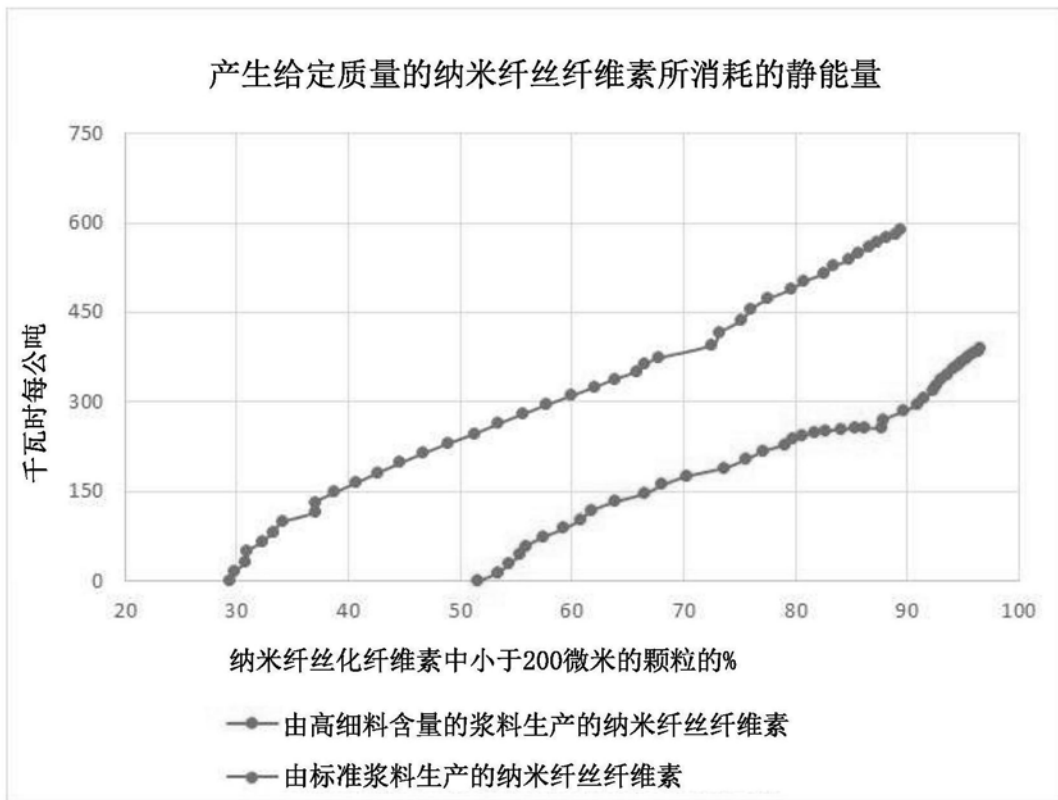


图13