

(19) DANMARK



PATENTDIREKTORATET  
TAASTRUP

(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT

(11) 160776 B

(21) Patentansøgning nr.: 4015/83

(51) Int.Cl.<sup>5</sup> D 21 C 5/00

D 21 B 1/30

(22) Indleveringsdag: 02 sep 1983

(41) Alm. tilgængelig: 04 mar 1984

(44) Fremlagt: 15 apr 1991

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 03 sep 1982 US 414931 12 jul 1983 US 512940

(71) Ansøger: MICHAEL K. WEIBEL; 120 Gallows Hill Road; West Redding; Connecticut 06896, US

(72) Opfinder: SAMME

(74) Fuldmægtig: Firmaet Chas. Hude

**(54) Fremgangsmåde til fremstilling af cellulose og eventuelt hemicellulose samt cellulose fremstillet ved denne fremgangsmåde.**

(56) Fremdragne publikationer

US pat. nr. 2862814, 2709699

Andre publikationer. Tappi Journal, vol. 64, no. 7, juli 1981,  
side 93-96

(57) Sammendrag:

4015-83

Fremgangsmåder til isolering af visse biologiske vigtige polymere af parenkymcelleholdige plantematerialer, især sukkerroe- og citruspulp. Hydrolyse under ekstremer af pH-værdi og under forhøjede temperaturer i korte tidsrum sammen med fysisk skæring fører til isolering af hemicellulose- og cellulosekomponenter af disse plantematerialer uden væsentlig nedbrydning deraf. Der tilvejebringes hidtil ukendte celluloseprodukter og vegetabiliske gummier med enestående fysiske, kemiske og rheologiske egenskaber.

UN 160776 B

Den foreliggende opfindelse angår en fremgangsmåde til fremstilling af cellulose ved isolering af biologiske polymere fra plantemateriale omfattende parenkymal-celler, især fra sukkerroe-, citrus- og beslægtet pulp. Mere specielt angår opfindelsen isolering af cellulose af sukkerroe- og citruspulp, hvilken cellulose har vist sig at have enestående strukturelle kemiske, fysiske og rheologiske egenskaber. Ved fremgangsmåden kan man også opnå isolering af ikke-celluloseagtige biopolymere, herunder hemicelluloser fra sådanne materialer. Opfindelsen angår endvidere den samtidige økonomiske isolering og udvinding af celluloseagtige og ikke-celluloseagtige biopolymere af parenkymalt celleholdigt materiale, især sukkerroe- og citruspulp.

Opbrugt sukkerroepulp, som er et biprodukt fra den sukkerroeforarbejdende industri, indeholder overvejende tre biopolymere, pectin, arabinogalactan og cellulose. Andre naturligt forekommende biologiske bestanddele af sukkerroer, såsom fedtstoffer, proteiner, opløselige oligosaccharider og andre lavmolekylære komponenter, bliver stort set ekstraheret fra sukkerroer under fjernelse af saccharosen. De resterende polysaccharider i sukkerroepulp omfatter i almindelighed konjugerede, partikelformede cellerester, der har morfologier, som er generelt karakteristiske for parenkymalceller, der findes i visse højere planter.

Typisk omfatter den faste sammensætning af sukkerroepulp ca. 40% cellulose, ca. 30% arabinogalactan og ca. 30% pectin.

Mindre mængder protein, garvestoffer og resterende lavmolekylære kulhydrater findes almindeligvis også. Bruttosammensætningen varierer lidt med arten, vækstbetingelserne og høsttidspunktet. Historisk er der kun fundet få økonomiske anvendelser for forbrugt sukkerroepulp. Det er et materiale, der ødelægges hurtigt, og som derfor udgør et lokalt mil-

5 jøproblem. I modsætning til den faste rest, der fås ved  
forarbejdning af sukkerrør, har sukkerroepulp en negativ  
brændselsværdi. Det kræver derfor mere energi at dehydra-  
tisere sukkerroepulp til en brændbar tilstand, end man kan  
10 udvinde deraf ved forbrænding. Sukkerroepulp er blevet  
blandet med melasse og tørret til brug som drøvtyggerfoder,  
men alternative markeder for melasse har stort set ført til,  
at den ikke længere sættes til pulp. Det lave naturlige  
nitrogenindhold i melassefri pulp reducerer dens foder-  
værdi til simpelt grovfoder. De energiudgifter, man har  
15 ved at tørre sukkerroepulp, gør endvidere det fremkomne ma-  
teriale så dyrt, at det ikke er konkurrencedygtigt, selv som  
foderstrækemiddel. Lignende betragtninger gælder for rå  
citruspulp, som ikke kan tørres effektivt, og som derfor næ-  
sten altid behandles med kalk for at lette mekanisk afvan-  
20 ding.

Fra tid til anden har det været foreslået at ekstrahere vis-  
se af hemicellulosekomponenterne i sukkerroe-, citrus- og  
anden pulp til industriel anvendelse. Hydrolyse af sukker-  
25 roepulp ved enten sure eller basiske betingelser sammen med  
isolering og hydrolytisk modificering af hemicelluloser,  
især pectin, deraf har således været beskrevet. I alle til-  
fælde, hvor høj varmeeekstraktion og/eller syre- eller base-  
understøttet ekstraktion har været udført på sukkerroepulp,  
30 er det blevet konstateret, at stigende temperatur og syre-  
eller basestyrke har ført til uønsket hydrolytisk nedbryd-  
ning af arabinogalactan- og/eller pectinkomponenterne i  
pulpen. Den kendte teknik har derfor vist det utilrådelige  
i at anvende høje temperaturer og stærkt sure eller basiske  
35 betingelser til hydrolytisk forarbejdning af sukkerroepulp  
for at få hemicelluloser.

Cellulosekomponenterne i sukkerroe- og citruspulp har derfor  
ikke fundet nogen betydelig industriel anvendelse. Denne

5 cellulose har altid været betragtet som værende uden exceptionelle fysiske eller kemiske kvaliteter. Isolering af cellulose afledt af sukkerroer og andre parenkymale celler har derfor ikke været genstand for betydelige undersøgelser, bortset fra de traditionelle områder som papir-  
10 fremstilling, sammensætning af cellulosekemikalier og lignende. Det har følgelig ikke været kendt at isolere parenkymal cellecellulose af sukkerroepulp eller andre parenkymcelleholdige planter.

15 Det har ikke været kendt at tilvejebringe fremgangsmåder, der muliggør den samtidige isolering i rækkefølge af både cellulosebestanddele og hemicellulosebestanddele af sukkerro-, citrus- og anden parenkym-pulp i højt udbytte med en lav grad af nedbrydning af hemicellulosen. Ved tidligere forsøg  
20 på at isolere et eller flere cellulosematerialer eller hemicellulosematerialer fra sukkerro- og anden lignende pulp har det ikke været kendt at behandle denne pulp under betingelser, som begunstiger denne samtidige isolering af pulpens vigtige biopolymere.

25 Amerikansk patent nr. 4.025.356 beskriver en fremgangsmåde til kontinuerlig hydrolyse af pentoseholdige materialer. Ifølge denne fremgangsmåde bliver pentosaner, såsom furfural, udvundet af bagasse, strå, avner, rør, majsskaller, majskolber, træspåner og lignende materialer. Der beskrives langvarig hydrolyse (4 - 5 timer) ved temperaturer mellem 80 og 120°C ved pH-værdier lavere end 5. Der beskrives også en sekundær hydrolyse ved højere temperaturer (mellem 140 og 180°C) for at lette isoleringen af furfural.

35 Amerikansk patent nr. 4.018.620 beskriver isolering af monosaccharider af cellulose ved hydrolyse med lave koncentrationer af syre. Hydrolyse med calciumchlorid og uorganisk syre giver f.eks. glucose af bomuldsfibre eller  $\alpha$ -cellulose.

5 Amerikansk patent nr. 4.029.515 beskriver en fremgangsmåde til dekrystallisation af cellulose ved blanding deraf med phosphorsyre, efterfulgt af ekstraktion med vandig tetrahydrofuran ved stuetemperatur.

10 Amerikansk patent nr. 4.160.695 beskriver fremstilling af glucose af celluloseholdigt vegetabilsk stof ved behandling med mættet damp ved en temperatur på ca. 160 - 230°C i en periode fra 2 minutter til 4 timer. Påfølgende behandling med alkali frigør produkterne. Der beskrives også behandling af vegetabilsk stof indeholdende xylaner med damp ved 15 en temperatur fra ca. 180 til 220°C i perioder fra 5 minutter til 60 minutter. Derved kan opnås frigørelse af xylan-hemicellulose.

20 Amerikansk patent nr. 4.174.976 beskriver sur hydrolyse af cellulose til dannelselse af glucose. Der tilsættes visse medreaktionsmidler for at forbedre nedbrydningen af den krystallinske cellulose.

25 Amerikansk patent nr. 4.281.063 beskriver isolering af cellulose af cellulosematerialer ved syre- eller basebehandling for at fjerne hemicellulosen, efterfulgt af ekstraktion med opløsningsmiddel af resten for at opløse cellulosen ved genudfældning deraf. Den genudfældede cellulose hydrolyseres 30 enten med syre eller med enzymer. Den første hydrolyse er syrekatalyseret med fra ca. 0,5 til 5% svovlsyre ved ca. 90 - 140°C i 15 - 300 minutter.

35 Amerikansk patent nr. 4.266.981 beskriver et nyt trin i syrehydrolysen af cellulosematerialer. Det første trin hydrolyserer cellulose med fortyndet syre for at fjerne hemicellulose-delen til dannelselse af et flydende hydrolysat indeholdende pentosesukker. Hydrolyse af den faste rest med en ringe mængde koncentreret svovlsyre opløser og delvis hydrolyserer den

5 resterende cellulose, der så kan skilles fra lignin, gen-  
udfældes og derefter hydrolyseres til glucose.

Amerikansk patent nr. 4.023.982 beskriver hydrolyse af hemi-  
cellulosematerialer med syre og damp for at isolere de ind-  
10 gående sukkerarter. Isolering af hemicelluloserne beskri-  
ves ikke.

Loeb m.fl., beskriver i "Preparation of Cotton Cellulose IV  
from Cotton Cellulose III", J.Poly.Sci., bind IXV, nr.73  
15 (1954), at cellulose III kan omdannes til cellulose IV ved  
opløsning i glycerin i 64 timer, efterfulgt af opvarmning i  
3 timer til 250°C under nitrogen. Strukturen af cellulose  
IV blev anført at være "betydeligt nedbrudt af glycerin-  
behandlingen ved høj temperatur....".

20 Amerikansk patent nr. 3.212.932 og 4.237.226 angår også  
hydrolyse af celluloseholdigt vegetabilsk materiale for  
at udvinde de indgående monosaccharider.

25 Amerikansk patent nr. 4.201.596 beskriver den kontinuerlige  
forsukring af cellulosematerialer ved syrehydrolyse ved høj  
temperatur. Brug af stærk mineralsyre og damp ved forhøjede  
temperaturer i kort tid, såsom fra mindre end 1 til mere  
end 5 minutter, resulterer ifølge patentet i depolymerisation  
30 af cellulose til de indgående sukkerarter.

Isolering af hemicellulosematerialer af plantespildmateriale  
har også været genstand for patenter og publikationer.

35 Amerikansk patent nr. 4.160.695 beskriver således en ikke-  
sur behandling af vegetabilsk stof med damp ved temperatu-  
rer fra ca. 130 til 220°C i 5 - 60 minutter for at frigøre  
xylan-hemicellulose. Amerikansk patent nr. 4.239.906 be-  
skriver isolering af cellulose og hemicelluloser af majs-  
skaller. "Relativt milde betingelser", en pH-værdi fra 2,2

5 til 5,5 ved temperaturer fra 70 til 100°C i ca. 30 - 60  
minutter anvendes for at frigøre hemicellulosefraktioner  
fra celluloserester. Patentet beskriver, at kraftigere  
hydrolyse, såsom hydrolyse ved pH-niveauer under ca. 1  
i længere tid ved højere temperaturer, også er egnet til  
10 isolering af cellulose, men bevirker væsentlig nedbrydning  
af hemicellulosefraktionen.

Talrige patenter i navnet Battista, herunder f.eks. de ame-  
rikanske patenter nr. 3.141.875 og 2.978.446, angår frem-  
15 stilling af mikrokrySTALLinsk cellulose. Denne cellulose  
er ikke overvejende af parenkymal oprindelse og kan ikke  
fås jævnsides med isoleringen af hemicellulose.

Britisk patent nr. 2.066.145 beskriver en cellulose kaldet  
20 "mikrofibrilleret cellulose". Dette materiale skabes ved  
skæring af en flydende suspension af cellulose afledt af  
træpulp.

Andre amerikanske patenter beskriver behandling af cellulose-  
25 materialer med forskellige kombinationer af pH-værdi, tem-  
peratur og tid. Disse indbefatter de amerikanske patenter nr.  
nr. 4.070.232, 3.479.248, 4.168.988 og 2.803.567 samt bri-  
tisk patent nr. 555.842. Visse litteraturoversigter har  
interesse, herunder "Extraction of Hemicelluloses from  
30 Plant Materials" af Yanobsky, Industrial and Engineering  
Chemistry, januar 1939, side 95 ff, og Miller & Savage,  
"By-Products from Sugar Beets", Chemurgic Digest, april  
1948. Ingen af de foregående referencer menes at antyde den  
kritiske kombination af pH, tid, temperatur og mekanisk skæ-  
35 ring, som den foreliggende opfindelse går ud på, og som mu-  
liggør isolering af cellulosekomponenter og hemicellulose-  
komponenter af sukkerpulp uden væsentlig nedbrydning deraf.  
Ingen af de foregående henvisninger beskriver de hidtil  
ukendte celluloseprodukter, der kan fås af parenkymalt celle-

holdigt materiale ved udførelse af den foreliggende opfindelse. Endvidere beskriver eller antyder ingen af de foregående henvisninger de hidtil ukendte gummier, der kan fås ved udførelse af opfindelsen i visse udførelsesformer.

5

US-patent nr. 2862814 beskriver en fremgangsmåde til fremstilling af pulp til papirfremstilling af bagasse, som udnytter parenkylmaterialet foruden den fibrøse del af bagassen. Ved fremgangsmåden skilles den fibrøse del fysisk fra parenkylmaterialet, og det fibrøse materiale underkastes så varme og stærk alkali. Parenkylmaterialet sendes tilbage til denne blanding efter at al eller det meste af alkalien er opbrugt, og bliver kun underkastet reaktionsbetingelsen forhøjet temperatur og tryk i kort tid. Den fremkomne pulp er en blanding af det fibrøse materiale og parenkymmaterialet fra bagassen.

10

15

US-patent nr. 2709699 beskriver en fremgangsmåde til ekstraktion af hemicellulose fra plantemateriale ved gentagne gange at udsætte materialet for kogende alkali i lange tider (ca. 1 time) efterfulgt af neutralisation og ekstraktion med opløsningsmiddel af hemicellulosen. US-patent nr. 4307121 beskriver en fremgangsmåde til fremstilling af rensede formalede cellulosepulvere udfra almindelige landbrugsbiprodukter ved en drastisk oxydativ og hydrolytisk behandling af plantestoffer med chlorgas i 6 - 18 timer. En artikel med titlen "Explosion pulping af bagasse and wheat straw" af H. Mamers m. fl. i J. Tech. Ass. of Pulp and paper industry 64,7, side 93 - 96 (1981) beskriver en højtryks portionsvis pulpkogningsproces under anvendelse af eksplosiv udladning gennem en speciel dyse. Plantematerialet bliver derefter underkastet høj temperatur og tryk under behandling med stærk alkali i ca. 10 minutter og udlades så eksplosivt gennem en speciel dyse. Parenkymalstoffet fjernes fortrinsvis fra slutproduktet.

20

25

30

35

Det er formålet med opfindelsen at angive en fremgangsmåde til fremstilling af cellulose og eventuelt andre biopolymere af parenkymal-celleholdigt plantemateriale, især sukkerroe- og citruspulp, og at tilvejebringe sådanne biopolymere ved hjælp

af en fremgangsmåde, som muliggør isolering af cellulosematerialer og hemicellulosematerialer samtidig uden væsentlig uønsket nedbrydning af nogen af dem.

5

Med fremgangsmåden ifølge opfindelsen kan fås hidtil ukendte cellulosematerialer omfattende parenkymal-celle-cellulose, som er blevet i det væsentlige isoleret fra kar- og andet ikke parenkymal-cellulose-plantemateriale samt hemicelluloser, herunder arabinogalactan og pectin samtidig af sukkerroe- og citruspulp uden væsentlig nedbrydning af nogen af delene, og cellulose i form af små plader, der i hovedsagen er fri for hemicellulose.

10

Ved fremgangsmåden kan endvidere isoleres cellulose-strukturkomponenterne i parenkymal-celler og tilvejebringes dispergerede præparater af parenkymalcelle-cellulose, enten med eller uden iblanding af hemicellulosekomponenter.

15

Det er blevet opdaget, at parenkymalcelleholdigt plantemateriale, især sukkerroe- og citruspulp, kan hydrolyseres enten i stærk syre eller i stærk base ved høj temperatur i kort tid i forbindelse med mekanisk overskæring til dannelse af celluloseagtige og hemicelluloseagtige biopolymere uden for stor nedbrydning deraf. Det er også blevet opdaget, at cellulosen omfattende cellevæggene af parenkymceller i visse planter, især sukkerroer og citrusfrugter, har en enestående morfologi sammen med enestående kemiske og fysiske egenskaber. Suspensioner af sådanne parenkymal-celle-cellulose, PCC, udviser endvidere, når de er isoleret fra planterne, en meget gavnlig rheologisk opførsel. Desuden har det vist sig, at hemicellulose-ekstrakter af sukkerroe- og citruspulp kan fremstilles til at give hidtil ukendte vegetabiliske gummier, der har omfattende mulige anvendelser.

20

25

30

35

Fremgangsmåden ifølge opfindelsen er af den art, med hvilken der udvælges et plantemateriale omfattende en større mængde parenkymalceller,

5 plantematerialet suspenderes i et vandigt medium,

pH-værdien af suspensionen indstilles, suspensionen opvarmes og holdes ved en forhøjet temperatur, og fremgangsmåden er ejendommelig ved, at suspensionens pH-værdi indstilles  
10 til en værdi enten mindre end 4,5 eller større end 10,0, suspensionen opvarmes til en temperatur højere end 125°C og holdes ved en temperatur højere end 125°C i en periode mellem 15 og 360 sekunder, den opvarmede suspension underkastes mekanisk skæring, og parenkymal celle-cellulose isoleres fra suspensionen.  
15

Det har vist sig, at cellulosekomponenter og hemicellulosekomponenter af parenkymalceller, især parenkymalceller afledt af sukkerroer og citrus, kan isoleres og give værdifulde  
20 biopolymere materialer. Mere specielt har det vist sig, at både pectiner og arabinogalactaner i sukkerroe- og citruspulp kan isoleres samtidig uden for voldsom nedbrydning af nogen af delene. I denne henseende har det vist sig muligt at fremstille en hidtil ukendt og industrielt værdifuld  
25 gummi af hydrolyseret sukkerroe- og citruspulp, hvilken gummi kan betragtes som omfattende disse pectiner og arabinogalactaner sammen med visse valgfrie derivater deraf.

Det har også vist sig, at cellevæggene af parenkymalceller, især parenkymalceller i sukkerroer og citrus, har enestående  
30 morfologier. En fremgangsmåde til isolering af disse celler fra ikke-parenkymal-cellulosestrukturer og andre

35

strukturer i sukkerroepulp eller andre parenkymal-celler er blevet opdaget. Dispersioner og suspensioner af sådanne cellulosekomponenter af parenkymalceller er endvidere blevet fremstillet og har vist sig at have enestående rheologisk, kemisk og fysisk opførsel og egenskaber.

En forståelse af den strukturelle organisation af genstande på cellulosebasis er nyttig for at forstå den foreliggende opfindelse. Det vil erkendes af fagfolk, at talrige systemer har været anvendt til at beskrive cellulose-infrastruktur tidligere. Den foreliggende fremstilling af organisationen er blevet udviklet for at rette opmærksomheden mod forskellige materialer omfattende cellulose.

Cellulose vides at omfatte et lineært arrangement af  $\beta_{1-4}$ -D-glucopyranose-enheder. Med hensyn til denne primære form er alle celluloser ens. Stivelse og dekstran, som er glucose-homopolymere, adskiller sig således på dette analyse-niveau.

Arrangementerne af kæder af  $\beta_{1-4}$ -D-glucose i en given form af cellulose omfatter dens sekundære struktur. Kæderne kan således være arrangeret parallelt, anti-parallelt, eller de kan have komplekse strukturer. De kan også være arrangeret på tilfældig måde. Det er på dette sekundære strukturniveau, at cellulosityper er blevet erkendt af fagfolk. Repræsentative for disse typer er cellulose I, II, III og IV, der omfatter de kendte former af krystallinsk cellulose. Det tilfældige kædearrangement, der kan være mere eller mindre tilfældigt afhængende af cellulosis herkomst, omfatter amorf cellulose. Den mikrokrySTALLINSKE cellulose, MCC, som diskuteret ovenfor, adskiller sig fra andre former af

5 cellulose på dette strukturniveau.

De krystallinske områder omfattende den sekundære struktur af cellulose kan igen arrangeres til dannelse af en tertiær struktur. Områder af varierende krystallinitet kan således  
10 være dispergeret inter se eller blandt områder af amorf cellulose til dannelse af varierende tertiære strukturer. Strukturer som fibriler, bundter, plader og lignende kan således ses at omfatte tertiære strukturer. Cellevæggen af en parenkymalcelle beskrives bedst som en tertiær struktur.  
15 I denne henseende kan en sådan parenkymal-cellevæg af sukkerroe let skelnes fra f.eks. et kar-bundt, der også kan findes i sukkerroer.

Den kvaternære struktur af et cellulosemateriale forstås  
20 bedst som værende et arrangement eller en kombination af tertiære strukturer. Plantens kar-bundt, der kaldes si-væv, kan således skelnes fra et lignende kar-bundt, ved delen, ved at have en anden kvaternær struktur, selv om de tertiære strukturer kan ligne hinanden eller endog være  
25 identiske. På lignende måde kan parenkymal-cellevægge (tertiære strukturer) være konstrueret noget forskelligt til dannelse af parenkymalceller i f.eks. sukkerroer og æbler eller druer. Kvaternær struktur kan man også forestille sig som omfattende makroskopiske samlinger såsom et æble  
30 eller en drue til forskel fra en sukkerroe. Sådanne strukturer vil naturligvis også omfatte ikke-celluloseagtige materialer.

På baggrund af det foregående vil det forstås, at struktu-  
35 ren repræsenteret ved cellevæggene i parenkymalceller som de der findes i sukkerroer, adskiller sig i art fra de forskellige sekundære strukturer, der kendes af fagfolk, og fra andre tertiære og kvaternære strukturer. Det har nu vist sig, at denne cellulose afledt af cellevægge af paren-

5 kymalceller, i det følgende omtalt som parenkymal celle-  
cellulose eller PCC, har enestående fysiske, kemiske og  
rheologiske egenskaber. Dispersioner af denne parenkymal-  
celle-cellulose, især i vandige medier, har endvidere an-  
10 dre nyttige fysiske og rheologiske egenskaber. Det anta-  
ges, at isolering af parenkymal-celle-cellulose ikke  
hidtil har været opnået, og at denne cellulose og cellulose-  
dispersioner ikke tidligere har været kendt.

15 Den kemiske og funktionelle entydighed af PCC antages at  
stå i forbindelse med dens sekundære og tertiære struktur.  
Den primære struktur, d.v.s. måden hvorpå D-glucosemolekyler-  
ne er kombineret til dannelse af en lineær polymer, er den  
samme for al cellulose. De primære strukturkæder har høj  
affinitet til hinanden og går spontant i forbindelse med  
20 hinanden til dannelse af et sekundært strukturniveau, som  
afspejler deres ordnede gruppering og rumlige arrangement  
i forhold til hinanden. Det er her, at PCC begynder at ad-  
skille sig betydeligt fra andre former af cellulose. Røntgen-  
krystallografi med en lille vinkel viser, at PCC enten er  
25 sammensat af en enestående kombination af de polymorfe krystal-  
typer I og II eller type IV, en forholdsvis sjælden krystal-  
linsk struktur, som ikke er blevet godt undersøgt. De sekun-  
dære strukturelle områder er, i kombination med områder af  
lav orden eller amorfte områder, arrangeret i elementære morfo-  
30 logisk karakteristiske enheder af tertiær struktur. Det  
tertiære strukturelle element i PCC kendes ikke, men synes  
ikke ifølge elektronmikroskopisk undersøgelse med høj opløs-  
ningsevne at være en mikrofibril struktur, således som den  
findes i isolerede celluloser afledt af træagtigt plantevæv.  
35 Membranmorfologien af PCC afspejler derfor sandsynligvis en  
integreret sekundær og tertiær hybrid struktur. Strukturel  
specialisering, som danner grundlaget for funktionelt plante-  
væv, afspejles af kvaternær struktur, hvorved de tertiære  
strukturelle elementer er kombineret med andre makromolekylæ-

- 5 re stoffer såsom hemicelluloser, ligniner, proteiner etc.  
Den foreliggende opfindelse angår primært strukturel manipulation på det kvaternære niveau, selv om nogen virkning på mere primære strukturniveauer kunne forventes. Produktion af andre højt funktionelle celluloser, såsom mikrofibrilleret cellulose og mikrokrySTALLinsk cellulose ud fra  $\alpha$ -cellulose-træpulp af høj renhed, afspejler i modsætning hertil først og fremmest strukturens manipulation på henholdsvis det tertiære og sekundære niveau.
- 10
- 15 Ifølge en foretrukken udførelsesform for opfindelsen bliver både hemicellulose og cellulosekomponenter af sukkerroepulp eller andet parenkymal-celleholdigt plantemateriale isoleret i hovedsagen samtidig uden væsentlig nedbrydning af nogen af komponenterne. Dette kan opnås ved hydrolyse af opbrugt sukkerroepulp (eller andet plantemateriale indeholdende paren-
- 20 kymalceller i stor mængde) under betingelser med ekstrem pH-værdi og høj temperatur i forholdsvis kort tid i forbindelse med fysisk skæring.
- 25 Ifølge en udførelsesform ifølge opfindelsen opnås den sure hydrolyse af sukkerroepulp ved pH-værdier under ca. 4,5 og fortrinsvis ved pH-værdier under ca. 4,0, endog fortrinsvis mellem 4,0 og 2,0. Denne betingelse med stærk surhed opret-
- 30 holdes ved en temperatur over stuetemperatur og i en tid, som er i hovedsagen tilstrækkelig til at frigøre pectin og arabinogalactan af sukkerroepulpen, men ikke tilstrækkelig til i det væsentlige at nedbryde disse.
- 35 Det foretrakkes at anvende en temperatur højere end ca. 125°C. Det foretrakkes mere at anvende temperaturer fra ca. 125 til ca. 250°C, og endog at anvende temperaturer mellem ca. 140 og ca. 200°C. Andre foretrukne udførelsesformer anvender temperaturer mellem ca. 150 og 180°C.

5 Som det vil forstås af fagfolk, vil reaktionstider, der er  
tilstrækkelige til at frigøre hemicellulosekomponenter af  
sukkerroepulp, pectiner og arabinogalactaner, variere af-  
hængende af den anvendte pH-værdi og reaktionstemperaturen.  
10 Det foretrakkes, at der anvendes reaktionstider mindre end  
ca. 600 sekunder. Det foretrakkes mere, at der anvendes  
reaktionstider mindre end ca. 360 sekunder, og et endnu mere  
foretrukket interval er reaktionstider under ca. 200 sekun-  
der. I almindelighed vil reaktionstider, der er effektive  
15 til at frigøre komponenterne, være større end 15 sekunder  
og fortrinsvis større end ca. 30 sekunder. Ifølge en fore-  
trukken udførelsesform for opfindelsen blev sukkerroepulp  
i vandig opslæmning syrnede til en pH-værdi på ca. 2,5 med  
koncentreret saltsyre og hydrolyseret i ca. 120 sekunder ved  
20 160°C. Ifølge en anden udførelsesform blev ikke-kalket  
citruspulp syrnede til en pH-værdi på ca. 2,2 med HCl og hy-  
drolyseret i ca. 170 sekunder ved ca. 165°C. Som det vil  
forstås af fagfolk, vil en bred kombination af pH-værdier,  
reaktionstider og temperaturer være tilfredsstillende til ud-  
førelse af en eller flere af udførelsesformerne ifølge op-  
25 findelsen.

I konsekvens af den foregående analyse vil fagfolk forstå,  
at det er bedst at definere reaktionsbetingelserne ved, hvad  
de opnår end ved deres numeriske værdier. En tilstrækkelig  
30 kombination af pH, reaktionstid og reaktionstemperatur, som  
tillader frigørelse af pectin og arabinogalactan af opbrugt  
sukkerroepulp (eller andet parenkymcelleholdigt plantemateri-  
ale) uden væsentlig nedbrydning deraf er således ønsket.

I denne sammenhæng refererer væsentlig nedbrydning til ned-  
35 brydning, der overstiger ca. 25% af den samlede masse af en-  
ten pectin- eller arabinogalactankomponent. Til visse fore-  
trukne udførelsesformer foretrakkes det, at denne nedbrydning  
minimeres. Til andre kan en vis grad af nedbrydning tillæ-  
des eller endog tilskyndes, f.eks. når der ønskes hidtil ukend-

5 te vegetabiliske gummier. Det antages, at ud fra en analyse af den foregående diskussion vedrørende reaktionsbetingelser ville en fagmand let være i stand til at forstå disse modifikationer, der må foretages i kombinationen af pH, reaktionstid og reaktionstemperatur for at muliggøre isolering af hemicellulosekomponenter fra f.eks. sukkerroepulp til et givet formål.

15 Det antages, at de viste kombinationer af stærkt sur pH-værdi, forholdsvis høj temperatur og forholdsvis kort reaktionstid ikke tidligere har været foreslået til brug i forbindelse med parenkymalcelleholdigt materiale. Det antages, at det er denne kombination af faktorer, som delvis er ansvarlig for isolering af hemicellulosekomponenterne af sukkerroepulp uden væsentlig nedbrydning.

20 Isoleringen af hemicellulosekomponenterne i sukkerroepulp eller andet parenkymalcelleholdigt plantemateriale kan også opnås under stærkt alkaliske betingelser. Kombinationer af høj (stærkt basisk) pH-værdi, forholdsvis høj temperatur og 25 forholdsvis korte reaktionstider kan således anvendes til denne isolering. Denne kombination af pH-værdi ved høje temperaturer i kort tid muliggør igen isolering af hemicellulosekomponenter af sådanne plantematerialer uden væsentlig nedbrydning. I denne henseende foretrækkes det, at pH-værdier større end ca. 10,0 anvendes til denne hydrolyse. Endnu mere foretrækkes det at anvende pH-værdier mellem ca. 30 10,5 og ca. 13, og endnu mere foretrukket er det at anvende pH-værdier fra ca. 11,5 til ca. 13.

35 Kombinationer af pH-værdi, tid og temperatur kan varieres af fagfolk, uden at der afviges fra opfindelsens ide. Fagfolk vil forstå, at variationer af sådanne parametre kan anvendes til at modificere den totale produktion af hemicelle-materialer, der skal produceres ifølge opfindelsen, og at

5 diverse vegetabiliske gummier kan sammensættes derved. Ved  
udførelse af opfindelsen under anvendelse af alkalisk hydro-  
lyse anvendes betingelser med hensyn til tid og temperatur,  
der i hovedsagen er tilstrækkeligt til at isolere hemi-  
cellulosekomponenten uden væsentlig nedbrydning deraf. I  
10 denne henseende vil fagfolk forstå, at hemicellulosekompo-  
nenten, der findes som pectin, hurtigt vil blive hydrolyse-  
ret under basiske betingelser til salte af pectinsyre. Dis-  
se pectinsyrematerialer er også industrielt ønskelige og  
fører til nyttige vegetabiliske gummier og andre materialer.

15 De tider og temperaturer, der er nyttige til alkalisk hydro-  
lyse ifølge opfindelsen, svarer til dem, der er nyttige til  
den sure hydrolyse. Der kan således anvendes temperaturer  
mellem ca. 125 og 250°C. Det foretrækkes, at der anvendes  
20 temperaturer mellem 140 og ca. 200°C, og endnu mere fore-  
trukket er temperaturer mellem ca. 150 og 180°C.

Reaktionstider mindre end ca. 600 sekunder foretrækkes, og  
endnu mere foretrækkes reaktionstider mindre end ca. 200 se-  
25 kunder, og reaktionstider fra ca. 30 til ca. 200 sekunder er  
foretrukne til visse udførelsesformer. I almindelighed kræ-  
ves reaktionstider større end ca. 15 sekunder.

30 Den sure eller basiske hydrolyse af sukkerroepulp eller an-  
dre parenkymcelleholdige materialer til isolering af hemi-  
cellulosekomponenter lettes meget ved anvendelse af fysisk  
skæring i forbindelse dermed. Det foretrækkes, at hydroly-  
sen udføres sammen med fysisk skæring for at maksimere pro-  
duktionen af hemicellulosekomponenter. I denne henseende an-  
35 tages det, at fysisk skæring understøtter sprængningen af  
den intracellulære organisation af sukkerroepulp og letter  
frigørelsen af hemicelluloser. Mange forskellige apparater  
kan anvendes til at bevirke denne fysiske skæring. I over-  
ensstemmelse med den foretrukne udførelsesform anvendes så-

5 ledes en rørformet reaktor, som leder en opslæmning af paren-  
kymalcelleholdigt materiale ved forhøjet temperatur og tryk  
og ved den ønskede pH-værdi gennem sin længde til en eller  
flere udgangsåbninger. Opslæmningen sprøjtes så eller sky-  
des gennem åbningen ind i et område med mindre tryk. Denne  
10 teknik, som er velkendt for fagfolk til lynfordampning og  
andre processer, tilvejebringer en kilde til mekanisk skæ-  
ring, der er velegnet til udførelse af den foreliggende op-  
findelse.

15 Andre former for mekanisk skæring kan også anvendes, f.eks.  
en Waring blander eller et andet apparat. Med visse udfø-  
relsesformer kan skæring opnås ved ultrasonisk teknik eller  
ved anden teknik, som tjener til at bevirke væsentlige spræng-  
ninger af celleorganisationen.

20 Det er mest bekvemt at anvende fysisk skæring samtidig med  
eller kort tid efter hydrolysen af sukkerroepulp eller andet  
plantemateriale. Den rørformede reaktor med udblæsnings-  
åbning foretrakkes derfor meget ud fra bekvemmelighedssyns-  
25 punkter og omkostningssynspunkter. Det er dog også muligt  
at anvende hydrolyse og fysisk skæring i adskilte trin. Plan-  
tematerialet kan således hydrolyseres under betingelser med  
hensyn til pH-værdi, tid og temperatur som ovenfor beskrevet  
og lagres under ikke-hydrolytiske betingelser før f.eks.  
30 portionsvis fysisk skæring i et blandeapparat. Andre modi-  
fikationer af skemaet for hydrolyse og fysisk skæring vil  
være indlysende for fagfolk.

35 Den foregående hydrolyse koblet med fysisk skæring tjener  
også til at frigøre parenkymalcellecellulose fra parenkymal-  
celleholdigt plantemateriale, især sukkerroepulp. Det an-  
tages, at de forskellige former for binding mellem parenkym-  
cellevægge omfattende parenkymalcelle-cellulose og andre for-  
mer for cellulose i opbrugt sukkerroepulp eller andet plante-

5 materiale sprænges gennem kombinationen af hydrolyse og  
fysisk skæring. I denne henseende kan fagfolk forestille  
sig, at kar-bundter og andre ikke-parenkymal-cellulose-  
stoffer (tertiære strukturer) i plantematerialet bringes til  
10 at blive adskilt, således at parenkymalvæggene kan isoleres  
deraf. I denne forbindelse skal det erindres, at parenky-  
mal-celle-cellulose menes at være væsentligt mere indiffe-  
rent over for nedbrydende processer end andre typer cellu-  
lose, som findes i sådant plantemateriale. Efter en sådan  
sprængning af celleorganisationen er ikke-parenkymal-cellu-  
15 losematerialer tilbøjelige til at hydrolysere eller på anden  
måde nedbrydes, medens parenkymal-celle-cellulose er tilbøje-  
lig til at forblive intakt til isolering og yderligere brug.

En foretrukken reaktor, der er nyttig til den sure eller ba-  
20 siske hydrolyse ifølge en eller flere udførelsesformer for  
opfindelsen, er af rørformet konstruktion. 12 rustfrie  
stålrør eller andre rør med en indvendig diameter på ca.  
1,2 cm er således parallelt monteret gennem et 7,5 m langt  
rør med en indre diameter på 30 cm og forbundet i serie.  
25 Der er indrettet midler til at indføre damp eller en anden  
opvarmningskilde i den ydre kappe på reaktoren på reguleret  
måde, således at man får den ønskede temperatur i reaktions-  
rørene. Indpumpningsorganer er også indrettet til at ind-  
føre en strøm af opslæmning af pH-indstillet plantemateriale  
30 i reaktorrørene. Udgangs-enden af hvert reaktorrør er for-  
synet med en åbning af lille tværsnits-dimension, typisk  
3 - 6 mm. Åbningen tjener det dobbelte formål at opretholde  
indre tryk i reaktorrørene og give en høj mekanisk skærings-  
virkning på strømmen af udgående produkt, når dette tvinges  
35 derigennem.

I typiske hydrolytiske reaktioner ifølge opfindelsen føres  
pulp til førnævnte rørformede reaktor ved tryk, der ligger  
fra ca. 13 til 20 atm. Lineære overfladehastigheder ved

5           udgangsåbningen er blevet bedømt til fra ca. 10 til 100 meter  
pr. sekund. Der forekommer således stærke skæringskræfter  
ved åbningerne. Produktet fra reaktoren bliver effektivt  
afspændt til atmosfæretryk efter udgang fra åbningerne og  
ledes til de følgende operationer.

10

Talrige reaktionsprogrammer kan anvendes af fagfolk til  
udførelse af en eller flere udførelsesformer ifølge opfin-  
delsen, men i almindelighed bliver en opslæmning af plante-  
materiale såsom opbrugt sukkerroepulp suspenderet i vandigt  
15           medium, indstillet til den ønskede pH-værdi, enten stærkt  
sur eller stærkt alkalisk, og ledet gennem et egnet reak-  
tionsapparat såsom den foregående rørformede reaktor. Den  
pH-modificerede opslæmning underkastes kombinationer af tem-  
peratur og tid ved et tryk, der i almindelighed er over  
20           atmosfæretryk. Materialet bliver så i overensstemmelse med  
den foretrukne udførelsesform ført gennem en udgangsåbning  
til atmosfæretryk for at bevirke fysisk skæring.

25

Det fremkomne materiale kan betragtes som havende faste og  
flydende komponenter. Adskillelse af det faste og det fly-  
dende materiale efterfølges almindeligvis af yderligere for-  
arbejdning. Det faste materiale kan betragtes som rå paren-  
kymal-celle-cellulose blandet med andre celluloserester såsom  
kar-bundter og lignende. Desuden kan andre faste kompen-  
30           ter være til stede. Det foretrækkes, at den rå parenkymal-  
celle-cellulose bleges eller på anden måde gøres mere egnet  
til dispersion ved kontakt med et blegemedium såsom hypo-  
chlorit, peroxid eller andet materiale. Blege-trinet let-  
ter mekanisk sortering og påfølgende isolering af i hoved-  
35           sagen ren parenkymal-celle-cellulose fra ikke-parenkymal-  
cellerester.

Den flydende komponent fra hydrolysereaktionerne omfatter hemi-  
cellulosekomponenterne deraf sammen med visse andre materia-

5 ler, herunder nogle partial-hydrolyseprodukter af cellulose, andre plante-biopolymere såsom fedt, proteiner etc. og andre opløselige rester. Ændring af pH-værdien sammen med filtrering og/eller klaring giver en vask, der kan koncentreres til en vegetabilsk gummi. Modifikation af den hydrolytiske metode vil føre til forskellige arter vegetabiliske gummier.

15 Parenkymal-celle-cellulose udviser flere enestående egenskaber. En opslæmning af PCC med lavt indhold af fast stof, såsom ca. 1 - 2 vægt% i vand, danner en stabil homogen suspension efter homogenisering ved høje forskydningskræfter. Denne suspension har en gunstig rheologi, sandsynligvis på grund af pladeformen af den fremkomne PCC. Højt dispergerede PCC-suspensioner har således høje hvile-viskositeter og har udtalte tiksotrope pseudoplastiske egenskaber. Dispergeret PCC kan danne tynde, hårde, gennemskinnelige film ved tørring. Disse film er yderst vanskelige at rehydratisere og klæber stærkt til polære overflader såsom keramiske materialer og sammensatte træmaterialer. PCC selv er usædvanligt stabil over for både sure og basiske betingelser og er den mest kemisk indifferente cellulose, der kendes for tiden.

30 Opløsnings-rheologien af en PCC-dispersion er pseudoplastisk og er karakteristisk for en hydrokolloid suspension. Det antages, at mikropladestrukturen af PCC er ansvarlig for den enestående opløsnings-rheologi af det dispergerede præparat. De højt hydratiserede små plader har en lignende vægtfylde som vand og danner gravitationsmæssigt stabile suspensioner. Den grove form af hydratiseret PCC er en forlængt ellipsoide, omend der er betydelig form-heterogenitet. Den gennemsnitlige hoveddimension er 20 - 100 mikron med en membrantykkelse på flere hundrede Å.I intervallet fra 0,5 til 1,5% w/w tilfredsstiller viskositeten af en bleget PCC-suspension kraftloven,  $\beta = k (dv/dt)^n$ . Ved 1% w/w PCC:  $n =$

0,65 og  $k = 0,176 \text{ Pa}$ . I et moderat pålagt forskydningsinterval (10 - 100 sek.<sup>-1</sup>) kan PCC-viskositets-opførselen nærme sig Bingham's plasticmodel, som anvendes almindeligt til karakterisering af kolloide suspensioner. Den milde tiksotrope opførsel, som udvises af PCC, er et resultat af tidsafhængigt translations-relaksation eller membranopretning ved henholdsvis henstand eller blanding. De pladeagtige membraner er yderst holdbare over for skæring og påvirkes ikke af ekstremer med hensyn til temperatur, salte eller pH-værdi. Ved PCC-koncentrationer, der overstiger 2% w/w, begynder reaktioner mellem partikler at dominere faktorer, som påvirker opløsningens rheologi, og viskositeten stiger hurtigt. Ved 4% w/w danner PCC en zerogel.

Den af citruspulp isolerede cellulose er noget anderledes end den, der fås af sukkerroe. Citrus-PCC-morfologi er overvejende membranagtig, men der er en betydelig størrelses-heterogenitet. Størstedelen af partiklerne kan ikke sprøjtes gennem en 100 mesh sigte. Dette er i modsætning til PCC fra sukkerroe, som har en forholdsvis ensartet partikelstørrelse og som, bortset fra fiberfraktionen, let skylles gennem en 100 mesh sigte. Citruspulp-cellulosen (CPC) er en filmdanner ligesom PCC og udviser en lignende rheologi af homogenatet.

I fravær af vand slutter membran-mikropladerne sig stærkt sammen ved hjælp af hydrogenbinding. Den indbyrdes reaktion mellem membranerne er usædvanligt effektiv efter tørring på grund af det høje forhold mellem overfladeareal og rumfang af pladestrukturen. Efter tørring danner PCC en transparent film på flade overflader, og hvis det drejer sig om polære materialer såsom keramiske materialer eller træ, klæber filmen kraftigt til overfladen. Afhængende af tætheden og effektiviteten af hydrogenbindings-reaktioner kan tørrede PCC-film være yderste vanskelige at rehydratisere.

5           Tabel 1 opsummerer nogle udvalgte egenskaber af PCC-prøver.  
Prøven A var en vasket, tørret og formalet syreomdannet  
roepressekage (se eksempel 6, forsøg 4). Den repræsente-  
rer en rå form af PCC og indeholder farvelegemer og en rin-  
ge mængde fibrøs cellulose. Prøverne B og C er roe-PCC  
10 af høj renhed, der er blevet bleget og mekanisk defibreret  
(se eksempel 5). Prøven B blev tørret og formalet, medens  
prøven C var en hydratiseret kage, som aldrig var blevet  
tørret.

15

20

25

30

35

TABEL 1.

|                                      | PCC    |      |        | Sulfit, papirpulp (nåletræ) |      | Acetyleringskvalitet, kraft | Regulær kvalitet, acetat |
|--------------------------------------|--------|------|--------|-----------------------------|------|-----------------------------|--------------------------|
|                                      | A      | B    | C      |                             |      |                             |                          |
| Grænseviskositetstal, 0,5% Cuene, cp | 2,1    | 3,9  | 3,7    |                             |      |                             |                          |
| Nitrat, D.P., TEM-translation        | 315    | 665  | 625    |                             |      |                             |                          |
| Elrepho-klarhed                      | 27     | 52   | 48     |                             |      |                             |                          |
| Udjavnet grænseviskositetstal, cp    | 0,73   | 1,15 | 1,13   | 1,65                        | 0,73 | 1,15                        |                          |
| Udjavnet C.P., TEM-translation       | 76     | 113  | 130    |                             |      |                             |                          |
| Acetyleringsreaktionsdygtighed:      |        |      |        |                             |      |                             |                          |
| Reaktionstid, min.                   | >> 200 | -    | >> 200 | 200                         | 50   | -                           | -                        |
| Hæmningskonstant, ml                 | 24     | -    | 5,8    | 1-2                         | >100 | -                           | -                        |
| Uklarhed                             | >> 300 | -    | 200    | 400                         | 10   | -                           | -                        |
| Farve, gul koefficient               | 0,5    | -    | 0,5    | 0,7                         | 0,3  | -                           | -                        |
| l/0 ureageret                        | 1,5    | -    | 17,8   | 1-3                         | 0-1  | -                           | -                        |

Tabel 2 angiver flere udvalgte analyser af en rå PCC fra en syreomdannet roepulp (prøven D) og en roe-PCC af høj renhed, der er blevet bleget og sorteret (prøven E). Begge syreomdannede pulpe blev fremstillet ved betingelserne i eksempel 6, forsøg 4.

TABEL 2.

|                                        | Prøve D | Prøve E |
|----------------------------------------|---------|---------|
| Elrepho-klarhed                        | -       | 59,2    |
| Ældet klarhed<br>(60 min. a 105C)      | -       | 49,1    |
| Ether-opløseligt, %                    | 0,11    | 0,18    |
| $\alpha$ -cellulose, %                 | -       | 58,7    |
| Aske, a 575C, %                        | 2,61    | 13,1    |
| Jern, Fe i ppm                         | 326     | 285     |
| Mangan, Mn i ppm                       | 7,4     | 12      |
| Kobber, Cu i ppm                       | 5,1     | 12      |
| Chlorid, Cl i ppm                      | 0,53    | 4,82    |
| Cuene-viskositet, cp                   | -       | 3,6     |
| Carboxyl, meq/100 g                    | -       | 8,67    |
| Siliciumdioxid, SiO <sub>2</sub> i ppm | 7934    | 6281    |
| Kalium, K i ppm                        | 272     | -       |
| Klason lignin                          | 6,84    | -       |
| Permanganat No.                        | 16,9    | -       |

Den almene sammensætningsprofil af rensat roe-PCC viser den gennemsnitlige polymerisationsgrad på ca. 600. Den relativt lave klarhed er en følge af højt uorganisk indhold, der sandsynligvis skyldes lav renhed af det anvendte vand. Den blegede PCC udviser moderat kationbytningsevne i forbindelse med carboxylfunktionalitet, der sandsynligvis er

5 udviklet ved mindre oxidation af kulhydratet. Dette kan  
forklare den lettere rehydratisering af bleget PCC sammen-  
lignet med ubleget. Den forholdsvis lave acetylerings-  
reaktionsdygtighed af PCC viser en usædvanligt høj naturlig  
kemisk stabilitet hos en betydelig del af celluloseindhol-  
10 det. Dette er også i overensstemmelse med den forholdsvis  
lave værdi, der fås ved standard- $\alpha$ -celluloseprøven.

Parenkymal-celle-cellulose, enten i naturlig form eller i  
suspension, kan anvendes i mange forskellige materialer,  
15 hvor dens enestående egenskaber er nyttige. Den kan såle-  
des anvendes som et additiv i vandbaserede smøremidler og  
kan anvendes til rheologisk kontrol. Den har nylig vist sig  
lovende som et reguleringsmiddel for viskositet og vandtab  
ved borer, især ved olie- og gasboringer, der indbefatter  
20 cirkulerende og ikke-cirkulerende væsker. I denne henseende  
er dens temperatur- og saltstabilitet bemærkelsesværdige  
træk. Naturlig, isoleret parenkymal-celle-cellulose kan  
anvendes som tabletteringsmedier og andre dispersionsmedier.  
Endvidere kan sådanne celluloser anvendes som strækkemidler  
25 i mange fødevarepræparater og lægemiddelpræparater. Mange  
forskellige vandige og andre overtræksmaterialer kan sammen-  
sættes, indeholdende parenkymal-celle-cellulose. Det menes,  
at væsentlige besparelser kan opnås ved sammensætning af ma-  
linger og andre industrielle overtræk. I denne henseende  
30 er den i hovedsagen indifferente karakter af parenkymal-  
celle-cellulose sammen med dens udmærkede overtræksegenska-  
ber vigtige nyttige træk.

Hemicelluloserne af sukkerroepulp kan også isoleres og for-  
35 mes til vegetabiliske gummier. Disse vegetabiliske gummier,  
der kan fås ved udførelse af visse udførelsesformer ifølge  
opfindelsen, udviser også nyttige egenskaber. Disse gummier  
er således udmærkede olie/vand-emulgeringsmidler i lave  
koncentrationer såsom fra ca. 0,5 til ca. 1 vægt%. Disse

5 gummier har bemærkelsesværdig syrestabilitet og temperatur-  
stabilitet og udviser usædvanligt gode klæbeegenskaber til  
polære materialer, såsom papir og keramiske stoffer. Gummi-  
erne er i stand til at danne ægte vandige opløsninger, selv  
i høje koncentrationer af fast stof op til ca. 30 - 40 vægt%.  
10 Materialerne er fritstrømmende og har ønskelig lav viskosi-  
tet. Lignende gummier forventes at isoleres af citrus og an-  
dre parenkymale plantematerialer. Citrus-hemicelluloser  
antages at have samlede højere molekylvægte og derfor at  
være mere følsomme for salt og hydrolyse end roepulp.

15 Ifølge visse udførelsesformer for opfindelsen kan pectin-  
komponenten af hemicellulosen afledt af sukkerroe- og citrus-  
pulp forsæbes under alkaliske betingelser til dannelse af  
anionisk oligomer pectinsyre, der kan danne geler i nærvæ-  
relse af calcium eller andre divalente eller polyvalente  
20 metalsalte. Ved anvendelse af forskellige grader af for-  
sæbning eller anden modifikation af de grundlæggende vege-  
tabilske gummier, fremkommet ved udførelse af en eller flere  
udførelsesformer ifølge opfindelsen, kan der fås en gruppe  
25 af hidtil ukendte vegetabilske gummier. Det forventes, at  
disse gummier vil finde mange industrielle og andre anven-  
delser, og at de vil være konkurrencedygtige med mange af  
de for tiden anvendte gummier såsom alginater og gummi ara-  
bicum.

30 Fagfolk vil forstå, at det foregående blot illustrerer visse  
foretrukne udførelsesformer ifølge opfindelsen. De følgende  
eksempler anføres med det formål yderligere at forklare op-  
findelsen og for at omtale visse andre foretrukne udførelses-  
35 former. Fagfolk vil let forstå, at talrige modifikationer  
af det samlede reaktionsskema kan anvendes uden afvigelse  
fra opfindelsens ide.

5 EKSEMPEL 1.  
-----

Samtidig isolering af rå PCC og hemicellulose med  
sur hydrolyse.

10

Opbrugt sukkerroepulp, der var blevet soltørret, blev rehydratiseret ved udblødning i vand i 14 timer ved stuetemperatur. Pulpopslæmningen blev ført gennem et sorterings- og formalingsapparat for at reducere de tilbageblevne roesnitte- til uregelmæssige partikler med hoveddimensioner mindre end ca. 0,5 cm. Denne opslæmning blev behandlet på en tottrins kontinuerlig båndpresse til dannels

15

20

25

30

35

se af en pulpkage indeholdende ca. 15% faste stoffer. Kagen blev gensuspenderet i vand til et niveau på ca. 4% samlede faste stoffer og pH-værdien indstillet til 2,5 med koncentreret saltsyre. Opslæmningen blev så ført gennem den 90 m lange rørformede reaktor, der er beskrevet i det foregående, ved 160°C under anvendelse af en udgangsåbning med en diameter på 6 mm. Pumpehastigheden blev indstillet til at give en samlet opholdstid på ca. 115 sekunder. Det antages, at omkring de første 25 sekunder af opholdstiden i reaktoren var nødvendige til varmeudligning af reaktorstrømmen med reaktorkappen. Den fremkomne strøm af produkt blev afspændt til atmosfæretryk til dannels

af et materiale med en fysisk konsistens som tyk vælling. Materiale-balancen viste næsten kvantitativ udvinding af pulpens faste stoffer med ca. 50% i en partikelform og ca. 50%, der var opløseliggjort. Mikroskopisk undersøgelse viste et højdisperst celleformet materiale. Den rå parenkymal-celle-cellulose (PCC), der havde iblandet kar-materialer og andre cellulosematerialer, blev mekanisk afvandet til en kage med 15% fast stof via en tottrins kontinuerlig båndpresse. Den udvundne pressesaft viste sig at indeholde ca. 90% af den samlede mængde opløste faste stoffer, hvilket viser, at en be-

5 tydelig mængde vand, der blev tilbage i pulpkagen, var  
"bundet" og ikke befandt sig i mellemrummene.

pH-værdien af pressesaften blev indstillet til ca. 5,2 med  
koncentreret natriumhydroxid, og opløsningen blev underka-  
10 stet filtrering i en filterpresse. Den klare opløsning blev  
så koncentreret til en konsistens med 25% w/w faste stoffer  
via en enkelttrins vakuumfordamper til dannelse af en rav-  
farvet væske indeholdende ca. 50% arabinogalactan, ca. 40%  
pectin og ca. 10% polymere af ukendt, men sandsynligvis  
15 lignende sammensætning (sandsynligvis calciumpectater, pro-  
teiner og garvestoffer).

#### EKSEMPEL 2.

-----

20 Blegning af rå PCC.

Rå PCC fra eksempel 1 blev bleget med forskellige koncen-  
trationer af natriumhypochlorit, NaOCl, liggende fra 0,1 til  
3,0% w/w, i 1% w/w PCC-opslæmninger, indstillet til pH 9,0,  
25 via koncentreret HCl eller NaOH. Opslæmningerne fik lov  
at inkubere ved stuetemperatur i 16 timer. Resultaterne er  
følgende:

| (NaOCl) w/w | Resultat                                                                                               |
|-------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| -----       | -----                                                                                                  |
| 3,0%        | Bleget hvid på 20 minutter. Filterkagen hav-<br>de smøragtig konsistens. Klæber til filtrér-<br>papir. |
| 2,0%        | Bleget hvid på 20 minutter. Filterkagen hav-<br>de smøragtig konsistens. Klæber til filtrér-<br>papir. |
| 1,0%        | Bleget hvid i løbet af ca. en time. Filtrerer<br>med vanskelighed, men lettere end 2%-reak-<br>tionen. |

|    | (NaOCl) w/w | Resultat                                                             |
|----|-------------|----------------------------------------------------------------------|
| 5  | 0,5%        | Blegede langsomt, var efter 16 timer hvid, filtrerede let.           |
| 10 | 0,1%        | Ufuldstændigt bleget efter 16 timer, men afgjort lysere end kontrol. |
|    | 0,0%        | Gray-kontrol.                                                        |

## EKSEMPEL 3.

15

Blegning af rå PCC.

20

NaOCl-blegningsreaktionen med PCC er pH-afhængig og begünstiges af lavere pH-værdi. De vandige blegningsbetingelser var 1% NaOCl og 1% PCC w/w ved 20°C.

|    | pH   | NaOCl | Tør vægt udvundet af filterkage | Iagttagelse                                                      |
|----|------|-------|---------------------------------|------------------------------------------------------------------|
| 25 | 7,0  | 1%    | 3,17 g/300 ml                   | Hurtig fuldstændig blegning på 15 minutter. Normal PCC-rheologi. |
|    | 9,0  | 1%    | 3,21 g/300 ml                   | Fuldstændig blegning i løbet af 2 timer. Normal rheologi.        |
| 30 | 11,0 | 1%    | 3,10 g/300 ml                   | Fuldstændig blegning i løbet af 2 timer. Normal rheologi.        |
|    | 11,0 | 0%    | 3,43 g/300 ml                   | Gray-kontrol.                                                    |

35

PCC synes ikke at undergå noget større vægttab ved NaOCl-blegning, og der iagttages heller ingen betydelig ændring i dispersionens opførsel.

5 EKSEMPEL 4.  
-----

Blegning af rå PCC.

10 Foruden NaOCl har hydrogenperoxid,  $H_2O_2$ , vist sig at blege PCC. Med  $H_2O_2$  bleger membranfraktionen godt, medens fiberfraktionen bleges i mindre omfang end med NaOCl. En 1% PCC-blanding blev underkastet  $H_2O_2$ -blegning under svagt sure betingelser ved forskellige koncentrationer i 16 timer.

15 Resultaterne er opsummeret som følger:

| $(H_2O_2)$ w/w | Bemærkning                                                                                                 |
|----------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 5,0%           | Vesentlig skumning, ikke bleget så hvid som NaOCl i løbet af 16 timer på grund af uren hvid fiberfraktion. |
| 2,5%           | Mindre skumning, bleget til samme omfang som 5%.                                                           |
| 1,0%           | Svag skumning, bleget til samme omfang som 5%.                                                             |
| 0,0%           | Kontrol-Gray-farve.                                                                                        |

EKSEMPEL 5.  
-----

30 Isolering af PCC.

35 Blegede, rå PCC-opslæmninger fra ethvert af eksemplerne 2 - 4 blev underkastet mekanisk sortering og rensning. Det blegede materiale blev skyllet med en vandstråle gennem en 90 mesh sigte, som tilbageholder små fibre og ikke-dispergerede partikler fra cellulosesuspensionen. Den fremkomne 90 mesh cellulosesuspension blev opsamlet og afvandet på en 200 mesh bord-sigte. Under mekanisk sortering og skylning blev ca.

5 25% af cellulosen fjernet som rå fibre, og 75% udvundet  
som et højdisperst parenkymalt cellemembran-cellulose-  
materiale med ca. 3 - 5% w/w faste stoffer. Den fremkomne  
fine, hvide, partikelformede suspension blev mekanisk af-  
vandet med en tottrins kontinuerlig båndpresse til en kage  
10 med 10% w/w faste stoffer med henblik på lagring. Ublege-  
de, rå PCC-præparater kan sorteres på lignende måde til  
opnåelse af et lysegråt cellemembranpræparat.

EKSEMPEL 6.

15 -----

Sur ekstraktion af roepulp.

20 Soltørret sukkerroepulp blev hydratiseret, hakket i en mo-  
dificeret mad-kværn, og indholdet af faste stoffer blev til-  
passet til ca. 5% w/w. 1.000 ppm  $\text{NaHSO}_3$  sættes eventuelt til  
opslæmningen. Den totale koncentration af ikke-flygtige,  
faste stoffer blev bestemt til at være 4,0% w/w. Der blev  
anvendt en række af fem reaktorbetingelser for den i det  
25 foregående beskrevne rørformede reaktor, herunder kombina-  
tion af 3 pH-værdier og 3 opholdstider. Opholdstiderne  
blev varieret ved at ændre længden af den rørformede reaktor-  
sekvens. Den overfladiske, lineære hastighed over udgangs-  
åbningen med en diameter på 6 mm lå fra 500 til 600 cm/sek.  
30 Betingelserne er opsummeret som følger:

| Forsøg | pH-indgang | Opholdstid | pH-udgang | $\text{NaHSO}_3$ |
|--------|------------|------------|-----------|------------------|
| 1      | 3,7        | 25 sek.    | 4,0       | +                |
| 2      | 2,6        | 26 sek.    | 2,9       | -                |
| 35 3   | 2,4        | 25 sek.    | 2,7       | +                |
| 4      | 2,4        | 104 sek.   | 2,9       | +                |
| 5      | 2,4        | 182 sek.   | 2,9       | +                |

Resultaterne af en bruttomateriale-balance på den udgående reaktorstrøm findes nedenfor. Partikelformede faste stoffer blev defineret som dem, der blev tilbageholdt på et 325 mesh nylon filtreringsklæde. Endelig tørring af både opløselige og partikelformede faste stoffer blev udført i en 80°C vakuum-ovn i 16 timer.

| Forsøg | Udvundne opløselige faste stoffer | Udvundne partikelformede faste stoffer | Udbytte |
|--------|-----------------------------------|----------------------------------------|---------|
| 1      | 22,2%                             | 78,8%                                  | 90,5%   |
| 2      | 28,8%                             | 71,2%                                  | 91,9%   |
| 3      | 30,0%                             | 70,0%                                  | 93,6%   |
| 4      | 49,1%                             | 50,9%                                  | 94,0%   |
| 5      | 51,5%                             | 48,5%                                  | 94,7%   |

De overliggende væsker blev analyseret ved højtryksvæskerkromatografi, før og efter enzymatisk fordøjelse af hemicelluloserne, under anvendelse af en kombination af Röhm und Hass-pectinasepræparatet SB80 og GB Fermentation pectinasepræparatet L-200, hver i en dosis på 2% v/v. Arabinogalactan og pectin blev bedømt ved koncentrationen af L-arabinose + D-galactose henholdsvis D-galacturonsyre, fundet i enzymhydrolysaterne. Begyndelses-pH-værdien af den overliggende væske blev indstillet til 5,0 før tilsætning af enzymerne, og hydrolysen fik lov at forløbe i 16 timer ved 20°C. Det anvendte HPLC-system var Biorad HPX-87H under anvendelse af 10 mM H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ved 45°C. Analysen viste, at selv om størstedelen af hemicellulosen var opløseliggjort af betingelse 5, voksede udbyttet af både pectin og arabinogalactan stadig, omend langsomt. Der er tegn på, at der sker mindre arabinhydrolyse til arabinose under betingelse 5. Det ser derfor ud til, at en opholdstid på ca. 100 sekunder er nær det optimale for den ikke-nedbrydende ekstraktion af hemicellulose

5 ved ca. pH 2,4 og 165°C med det beskrevne udstyr. Andre  
rørformede reaktorsystemer ville muliggøre en anden kombi-  
nation af opholdstid, pH-værdi og temperatur.

EKSEMPEL 7.

10 -----

Virkning af syrekonzentration og reaktortid på udbytte af  
hemicellulose.

15

Ovn-tørret roepulp blev formalet til 10 mesh. Vandindhol-  
det af pulppræparatet var 11,6% w/w. Den anvendte reaktor-  
konfiguration var den tidligere beskrevne rørformede reak-  
tor med dampkappe. Reaktionstemperaturen var 165°C. Ud-  
gangsåbningen var 1,6 mm i diameter, og opholdstiden er ba-  
seret på den gennemsnitlige volumetriske strømningshastighed  
20 gennem reaktoren. Der blev foretaget en række progressivt  
alvorlige hydrolyse/ekstraktionsbetingelser, der indebærer  
variation af reaktionstid og/eller syrekonzentration.

25

Faste hemicellulosestoffer i den overliggende væske fra den  
reagerede produktopsamlning blev bestemt efter en relativ  
skala på 1 - 10 ved at iagttage rumfanget af bundfald sam-  
menpakket ved tyngdekraftens hjælp, som skyldes tilsætning  
af 1 ml af den partikelfrie overliggende væske til 9 ml ab-  
solut ethanol. Native arabinogalactaner og pectiner (også  
30 pectinsyrer) udfældes af 90% v/v ethanol. Lavmolekylære  
oligomere af disse to polymerklasser forbliver opløselige.  
Ved betingelser i reaktoren med lav pH-værdi formindskes om-  
fanget af ekstraktion ved nedbrydende hydrolytisk depoly-  
merisering af hemicellulose. Ethanol-udfældede faste stof-  
35 fer afspejler derfor kvalitativt det samlede udbytte af ud-  
vinding af hemicellulose under de anvendte betingelser med  
lav pH-værdi.

Faste stoffer, der kan udfældes med  $\text{CaCl}_2$ , afspejler til en første tilnærmelse graden af ekstraktion og/eller hydrolytisk omdannelse af pectin til pectater. Ved stigende  
5 hårde reaktionsbetingelser omdannes pectiner først til pectinsyrer og derefter til depolymeriserede produkter, som ikke udfældes i nærværelse af divalente kationer såsom  $\text{Ca}^{++}$ . Udfældningsprøven indebærer tilsætning af 4 ml af en vandig mættet  $\text{CaCl}_2$ -opløsning ( $20^\circ\text{C}$ ) til 1 ml  
10 af den overliggende væske fra reaktorproduktet, og det relative rumfang af ved tyngdekraftens hjælp sammenpakkede bundfald angives efter en skala fra 1 til 10.

Methanol og eddikesyre, der fremkommer ved hydrolyse af  
15 esterfunktionalitet, der står i forbindelse med ekstraherede pectiner, blev målt ved HPLC. Arabinose, der opstår ved hydrolytisk nedbrydning af arabinogalactanen, blev bestemt ved gaskromatografi af prøver omdannet til silyl-derivater.

20 Resultaterne viser, at ved  $165^\circ\text{C}$  bliver den maksimale mængde ethanol-udfældelig hemicellulose ekstraheret ved en forholdsvis lav syrekonzentration af størrelsesordenen 0,01N og en kort opholdstid i reaktoren, sandsynligvis under 100 sekunder. Forøgelse af opholdstiden til flere minutter ved  
25 denne syrekonzentration fører til nedbrydning af arabinogalactanen. Forøgelse af syrekonzentrationen fra 0,05 til 0,10N ved reaktortider i nærheden af 100 sekunder fører til betydelig hydrolyse af esterfunktionalitet, der står  
30 i forbindelse med de ekstraherede pectiner. Ved højere syrekonzentrationer eller længere reaktortider er pectinen/pectinsyren tilbøjelig til at undergå nedbrydende depolymerisation, og eddikesyre frigøres.

35 Lav pH-værdi og høje temperaturer er derfor ønskede til at give højt udbytte af termomekaniske ekstraktioner af hemicelluloser fra sukkerroepulp.

| Reaktion                                                                | 1    | 2    | 3    | 4    | 5    | 6    | 7    | 8    | 9    | 10   | 11   |
|-------------------------------------------------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| % faste pulp-<br>stoffer i<br>materialet,<br>som føres til<br>reaktoren | 15   | 15   | 15   | 15   | 15   | 16,3 | 14,3 | 14,7 | 15   | 15   | 15   |
| (HCl), N                                                                | 0,01 | 0,01 | 0,01 | 0,01 | 0,01 | 0,04 | 0,09 | 0,13 | 0,10 | 0,15 | 0,15 |
| Opholdstid i<br>reaktoren<br>(sek.)                                     | 25   | 304  | 331  | 400  | 474  | 139  | 139  | 139  | 180  | 254  | 285  |
| Ethanol-udfældede<br>faste stoffer                                      | 10   | 7    | 7    | 8    | 8    | 6    | 6    | 7    | 6    | 2    | 1    |
| CaCl <sub>2</sub> -udfældede<br>faste stoffer                           | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 6    | 10   | 6    | 5    | 4    | 3    |
| Pri eddikesyre                                                          |      |      |      | +    | +    | +    | +    | ++   | ++   | +++  | +++  |
| Methanol                                                                |      |      |      | +    | ++   | +++  | +++  | ++   | +    |      |      |
| Arabinose                                                               | 0    | +    | +    | +    | +    |      | +++  |      |      |      |      |

## 5 EKSEMPEL 8.

-----

Alkalisk reaktion af roepulp.

10 Den rørformede reaktor, der er beskrevet i det foregående, fik tilført en opslæmning med ca. 4 - 5% w/w hakkede og pressede pulpstoffer indeholdende 0,2N NaOH. Reaktor-

15 sluttemperaturen var 163 - 164°C med en stigningstid i den primære spiral for den tilførte opslæmning til 90% af

ære hastigheder af produktopslæmningen over udgangsåbningen med diameter på 6 mm var 500 - 600 cm/sekund. pH-værdien af den tilførte opslæmning var ca. 12. Reaktionsbetingelserne er opsummeret nedenfor:

| 20 | Reaktionsforsøg | Opholdstid | pH ind | pH ud |
|----|-----------------|------------|--------|-------|
|    | 1               | 57 sek.    | 12,2   | 11,9  |
|    | 2               | 98 sek.    | 12,2   | 11,7  |
|    | 3               | 185 sek.   | 12,2   | 11,6  |
| 25 | 4               | 239 sek.   | 12,0   | 11,1  |

En fraktion af overliggende væske fra hver reaktionsopslæmning blev kvalitativt undersøgt for ethanol-udfældelige

30 faste stoffer og calcium-udfældelige faste stoffer, der som tidligere beskrevet afspejler henholdsvis totale ekstraherede hemicelluloser og pectin/pectater. Ethanol-

udfældningen blev igangsat ved tilsætning af 5 ml overliggende væske til 45 ml 95% ethanol. Calciumudfældningen

35 blev udført ved tilsætning af 1 ml overliggende væske til 9 ml 20% w/w  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Resultaterne er vist nedenfor, hvor vægten af ethanoludfældning og rumfang af calcium-

udfældede faste stoffer afspejler henholdsvis relative koncentrationer af pectinsyrer og totale hemicelluloser.

| 5  | Forsøg | Vægt af<br>ethanoludfældning,<br>mg | Rumfang af<br>Ca <sup>++</sup> -udfældning,<br>ml |
|----|--------|-------------------------------------|---------------------------------------------------|
|    | 1      | 170                                 | 0,7                                               |
|    | 2      | 150                                 | 0,9                                               |
|    | 3      | 100                                 | 0,4                                               |
| 10 | 4      | 130                                 | 0,2                                               |

Disse resultater viser, at ved 165°C og 0,2N NaOH fås det maksimale udbytte af pectat ved en opholdstid på omkring 100 sekunder, hvorimod maksimal ethanoludfældelig polymer ekstraheres på tider på under 50 sekunder.

Resultaterne som gravimetrisk bruttomateriale-balance er vist nedenfor. De udvundne faste stoffer er blevet korrigeret for tilsat NaOH.

|    | Forsøg | % udvundne<br>partikelformede<br>faste stoffer | % udvundne<br>opløselige<br>faste stoffer | % udbytte af<br>udvundne/beregnete<br>faste stoffer |
|----|--------|------------------------------------------------|-------------------------------------------|-----------------------------------------------------|
| 25 | 1      | 37,0                                           | 63,0                                      | 99,0                                                |
|    | 2      | 33,2                                           | 66,8                                      | 95,9                                                |
|    | 3      | 32,5                                           | 67,5                                      | 94,5                                                |
|    | 4      | 31,3                                           | 68,7                                      | 96,1                                                |

Resultaterne viser, at en del af cellulosen opløseliggøres, som reaktortiderne vokser, og forklarer sandsynligvis stigningen i EtOH-udfældelige faste stoffer. De partikelformede og opløselige fraktioner udvindes let separat ved mekanisk afvanding på en kontinuerlig båndpresse. PCC-kagen kan anvendes, som den er udvundet, eller resuspenderes, bleges og sorteres som beskrevet for det syreomdannede produkt.

5

## EKSEMPEL 9.

-----

Fremstilling af PCC af citruspulp.

10

PCC og beslægtede materialer kan også fås af andet vegetabilsk materiale foruden sukkerroer. Citruspulp, jordskokpulp og mange andre forarbejdede planterester indeholdende en høj mængde parenkymalt stof kan tjene som kilder til PCC. De fleste indeholder desuden også nyttige hemicellulosefraktioner. En særligt lovende kilde til PCC

15

er citrus. Det ser ud til, at PCC af citrus også kan være nyttig til fremstilling af borevæsker til olie- og gasproduktion.

20

22,5 kg af en industriel foderkvalitet, pelleteret grapefrugtpulp blev hydratiseret med 10% w/w faste pulpstoffer. Der blev tilsat tilstrækkelig meget 50% w/w NaOH til at gøre opslæmningen 0,1N NaOH med en begyndelses-pH-værdi på 12,1. Den viskose opslæmning blev ført gennem den ovenfor beskrevne rørformede reaktor ved 165°C. Opslæmningen

25

blev pumpet med en hastighed, der var passende til at give en opholdstid på 50 sekunder. Den overfladiske, lineære hastighed over udgangsåbningen var ca. 1.000 cm/sekund. Produktet blev afkølet, og fordelingen af ikke-flygtige faste stoffer, der var fremkommet ved at fordele og skylle

30

gennem et 200 mesh nylonklæde, var 38% tilbageholdte partikelformede stoffer og 62% opløselige/kolloide.

35

pH-værdien af pressesaften blev indstillet til 4,5 med HCl, og to industrielle pectinaser, Klerzyme<sup>TM</sup> L-100 og Pectinol<sup>TM</sup> 60B, blev sat til den uklare, bruntfarvede opløsning i en mængde af 1% v/v hver. Efter flere timers inkubation blev opløsningen centrifugeret og analyseret ved HPLC som i eksempel 6. Mindre og ca. lige store molære

mængder af D-glucose og D-fructose fandtes i den overliggende vāske, men ingen D-galacturonsyre. Glucosen og fructosen opstår sandsynligvis ved hydrolyse af endogen saccharose.  
5 Pectaterne synes at være flokkulerede kolloide bundfald, som skyldes kalkbehandling af pulpen før tørring. Eventuelle lavmolekylære uronsyrer udviklet under den hydrolytiske enzymbehandling bliver sandsynligvis med-flokkuleret og også udfældet under centrifugering. Nyttige hemicelluloser i opløselig form isoleres ikke af citruspulp, der er  
10 blevet behandlet med kalk.

Den alkalisk omdannede pulprest blev skyllet og sorteret ved sprøjtning af en stråle mod en 100 mesh sigte ned på en  
15 opsamlende 200 mesh sigte. I modsætning til PCC fremkommet af sukkerroer, der næsten fuldstændigt passerer en 100 mesh sigte, er partikeldimensionerne af PCC afledt af grapefrugtpulp noget større, idet 76% tilbageholdes på en 100 mesh sigte, og 24% udvindes af den opsamlende 200 mesh sigte.  
20 Den udvundne PCC bleges let til en hvid cellulosepulp under anvendelse af lignende betingelser som de i eksemplerne 2 - 4 beskrevne. Den blegede og sorterede PCC fra citrus synes meget lig den af roepulp med hensyn til rheologi af et homogenat med lavt indhold af fast stof og med hensyn til  
25 filmdannende egenskaber. Lysmikroskopi viser betydelig mere heterogenitet af membranstørrelsen end iagttaget for roe-PCC.

#### 30 EKSEMPEL 10.

-----  
Relativ temperaturtolerance af PCC fremkommet af roe- og citruspulp.

35 Blegede og sorterede prøver af PCC fremstillet ifølge eksempel 2 - 5 og det foregående eksempel 9 fra henholdsvis roe- og citruspulp blev suspenderet i vand og homogeniseret med

5 stor hastighed i en Waring blander i 15 minutter. Citrus-  
homogenatet var 1,5% w/v partikelformet PCC, og roe-  
homogenatet var 0,8% w/v partikelformet PCC, begge ukor-  
rigeret for uorganisk askeindhold. pH-værdien blev ind-  
10 stillet til 9,0 for roe-PCC-prøverne og til 10,0 for citrus-  
pulphomogenaterne. Homogenaterne blev anbragt i høj tempe-  
ratur/højtryks rustfrie stål-inkubationsceller og befriet  
for gas in situ ved gentagen vakuumudsugning og skylning  
med nitrogen. Cellerne blev sat under tryk til 100 psi  
med nitrogen og tillukket og underkastet statisk inkuba-  
15 tion ved den angivne temperatur i 16 timer. Efter inkuba-  
tion blev cellernes indhold afkølet og undersøgt. Standard  
A.P.I.-rheologiprofiler blev konstateret med et Fann visko-  
simeter, model 35. Resultaterne er vist i følgende tabel.  
10 minutters-gelstyrkerne er identiske med 10 sekunders-  
20 gelstyrkerne.

Homogenaterne nedbrydes progressivt, når temperaturen stiger  
over 160°C. Begge PCC-præparater opfører sig på samme måde  
25 derved, at de er meget stabile over for temperaturer op til  
ca. 160°C og derefter synes at undergå en irreversibel varme-  
transformation mellem 160 og 190°C, og taber 50 - 70% af de-  
res viskositet i løbet af 16 timer, som målt ved 600 omdrej-  
ninger pr. minut i Fann viskosimeteret.

Sammenlignet varmemestabilitet af PCC fra roe- og citruspulp.

|                                    | Citrus-PCC |      |       |       | Roeulp-PCC |       |       |       |
|------------------------------------|------------|------|-------|-------|------------|-------|-------|-------|
|                                    | 20°C       | 92°C | 162°C | 196°C | 20°C       | 136°C | 162°C | 192°C |
| Rheologiprofil                     |            |      |       |       |            |       |       |       |
| Fann 600 rpm.,<br>viskositet, cps. | 30,5       | 28,0 | 28,5  | 9,5   | 19,0       | 19,5  | 18,0  | 8,5   |
| Fann 300 rpm.,<br>viskositet, cps. | 41,0       | 39,0 | 38,0  | 12,0  | 25,0       | 27,0  | 26,0  | 10,0  |
| PV, cps.                           | 20,0       | 17,0 | 19,0  | 7,0   | 13,0       | 12,0  | 20,0  | 7,0   |
| YP, Pa                             | 10,1       | 10,5 | 9,1   | 2,4   | 5,8        | 7,2   | 7,7   | 1,4   |
| 10 sek. gel,<br>Pa                 | 5,8        | 6,0  | 4,3   | 1,4   | 4,8        | 4,3   | 4,1   | 1,2   |
| Slut-pH                            | 10,0       | 8,3  | 6,8   | 5,0   | 9,0        | 7,1   | 6,8   | 4,1   |

5

## EKSEMPEL 11.

-----

"Mild" syreisolering af PPC fra citruspulp.

10

Ovn-tørret citron-lime-pulp, som ikke havde været underkastet alkalisk behandling med kalk, blev formalet i et Comitrol<sup>TM</sup> aggregat til under 20 mesh og suspenderet i vand med ca. 4,5% faste stoffer, således som de forelå, i ca.

15

30 minutter. pH-værdien af den hydratiserede opslæmning var mildt sur ved 3,9. Efter tilsætning af 11 ml koncentreret HCl pr. gallon faldt pH-værdien til 2,2. Den sure citruspulp-opslæmning blev så underkastet termomekanisk behandling i den rørformede reaktor, der er beskrevet i eksempel 1. Reaktionstemperaturen var ca. 165°C med en gennemsnits-opholdstid i reaktoren på ca. 170 sekunder. Den reagerede puré blev afkølet til stuetemperatur, og den målte pH-værdi var 2,3.

20

25

Mekanisk presning skilte let pureen i en pressekage med ca. 15% faste stoffer og en lavviskos pressesaft. De totale ikke-flygtige faste stoffer i den reagerede puré var 5,5%, hvoraf 4% var opløselige eller kolloide stoffer (hemicelluloser, HC), der ikke tilbageholdes på en 200 mesh nylon sigte, og 1,5% var tilbageholdte partikelformede cellulosestoffer, PCC. Askekomponenten i både PCC-og HC-fraktionen var forholdsvis lav, henholdsvis 0,9 og 4,8%. Væskeskromatografisk analyse af enzymhydrolysatet af HC-fraktionen viser, at bruttosammensætningen er 1,4% w/w pectin, 1,2% w/w arabinogalactaner (overvejende sammensat af arabinose og galactose), 0,8% ikke-nedbrudte polymere og/eller salte og 0,6% andre kulhydrater inklusive glucose. I almindelighed er bruttoprofilen for sammensætningen af kulhydrater af HC fra citruspulp efter enzymhydrolyse den samme som den, der fås af roepulp.

30

35

5 Den partikelformede PCC-fraktion blev bleget og sorteret  
som i de foregående eksempler 2 og 3 til dannelse af en  
gråhvid, bleget, sorteret PCC, PCC-BC. Produktet disper-  
geres let med mekaniske midler til dannelse af et homogenat  
10 med lavt indhold af faste stoffer og med lignende egenskaber  
som egenskaberne fra roepulp. Undersøgelse med lysmikroskop  
viser en væsentligt bredere størrelsesfordeling af membran-  
strukturer end den, der iagttages for PCC af roepulp.

15 HC-væsken blev indstillet til pH 4,5, hvorefter protein-  
agtige stoffer blev udfældet. Pressesaften blev så filtre-  
ret og koncentreret til 30 - 40% faste stoffer. Som i til-  
fældet med roepulp-HC giver citruspulp-HC-koncentrater lav-  
viskose hældelige væsker med højt indhold af fast stof.  
Efter alkalisk forsåbning danner en citrus-HC med 5% w/v  
20 faste stoffer et viskøst gelagtigt stof ved nedsætning af  
pH-værdien under 7.

P a t e n t k r a v.  
-----

25 1. Fremgangsmåde til fremstilling af cellulose, ved  
hvilken der udvælges et plantemateriale omfattende en  
større mængde parenkymalceller,

30 plantematerialet suspenderes i et vandigt medium,

pH-værdien af suspensionen indstilles, suspensionen op-  
varmes og holdes ved en forhøjet temperatur, k e n d e -  
t e g n e t ved, at suspensionens pH-værdi indstilles til  
en værdi enten mindre end 4,5 eller større end 10,0, su-  
35 suspensionen opvarmes til en temperatur højere end 125°C og  
holdes ved en temperatur højere end 125°C i en periode mel-

lem 15 og 360 sekunder, den opvarmede suspension underkastes mekanisk skæring, og

parenkymal-celle-cellulose isoleres fra suspension.

- 5 2. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at plantematerialet omfatter hemicellulose og cellulose,

den opvarmede suspension underkastes en grad af mekanisk skæring tilstrækkelig til dannelse af en vælling, der har  
10 faste og flydende komponenter, idet temperaturen, tiden og graden af mekanisk skæring vælges således, at hemicellulosen skilles fra cellulosen uden at forårsage væsentlig nedbrydning af hverken hemicellulosen eller parenkymalcellecel-  
lulosen, og i det mindste en del af hemicellulosen udvin-  
15 des af den flydende del af vællingen.

3. Fremgangsmåde ifølge krav 1 eller 2, k e n d e t e g -  
n e t ved, at den mekaniske skæring opnås ved at lede den opvarmede suspension fra et første område med et første  
20 tryk til et andet område med et lavere tryk.

4. Cellulose fremstillet ved fremgangsmåden ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at den omfatter i hovedsagen ren parenkymal-celle-cellulose skilt fra hemicellulose og andre  
25 former for cellulose, der normalt findes i naturlige parenkymalceller.

5. Cellulose ifølge krav 4, k e n d e t e g n e t ved, at den omfatter parenkymal-celle-cellulose i blanding med mindre end 5 vægt% af alle andre former for cellulose, der  
30 normalt findes i naturlige parenkymalceller.

6. Cellulose ifølge krav 4 eller 5, k e n d e t e g n e t ved, at den er dispergeret i et vandigt medium.