



SUOMI—FINLAND

(FI)

**Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen**

[B] (11) **KUULUTUSJULKAISU** 69129
UTLÄGGNINGSSKRIFT

C (45) Patentti myönnetty 10 12 1985
Patent meddelat

(51) Kv.lk./Int.Cl.⁴ D 21 C 3/20

(21) Patentihakemus — Patentansökning	793678
(22) Hakemispäivä — Ansökningsdag	23.11.79
(23) Alkuperäpäivä — Giltighetsdag	23.11.79
(41) Tullut julkiseksi — Blivit offentlig	28.05.80
(44) Nähtäväksipanon ja kuul.julkalsun pvm. — Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad	30.08.85

(32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus — Begärd prioritet 27.11.78

Kanada(CA) 316951, 22.05.79 Saksan Liittotasa-
valta-Föbundsrepubliken Tyskland(DE)
P 2920731

- (71) Bau- und Forschungsgesellschaft Thermoform A.G., Ryf 50, Murten,
Fribourg, Sveitsi-Schweiz(CH)
- (72) Laszlo Paszner, Vancouver, British Columbia, Pei-Ching Chang, Vancouver,
British Columbia, Kanada(CA)
- (74) Oy Jalo Ant-Wuorinen Ab
- (54) Menetelmä lignoselluloosan aineen kuiduttamiseksi - Förfarande
för uppslutning av lignocellulosahaltigt material

Keksinnön kohteena on menetelmä lignoselluloosan käsittelemiseksi liuotinseoksella, joka muodostuu vedestä ja alhaisista alifaattisista alkoholeista, joissa on enintään kolme hiiliatomiä, ja liuotettua, protei-
neja tuottavaa suolakatalyyttiä, kohotetussa lämpötilassa 130-210^oC:ssa
kuitumaisen kemiallisen massan tuottamiseksi parhaiten ja ainakin osittain
depolymeroimalla ja liuottamalla kasvisoluseinämien ligniini- ja hemisel-
luloosa-aineet.

Menetelmä on erittäin suotuisa valmistettaessa massoja, joissa on
alhainen Kappa- tai Roe-luku, korkea kuitulujuus, jolloin selluloosa jää
lähes sen luonnolliseen, hajoamattomaan tilaan. Merkittävästi keksintö
on yhtä tehokas sekä gymnospermeihin että angiospermeihin kuuluviin puula-
jeihin samoin kuin lignoselluloosa-peräisiin maanviljelysjätteisiin, kun
niitä keitetään huolellisesti yllä mainituissa olosuhteissa.

Tämän päivän energia- ja kemikaaliniukkuuden johdosta tulisi painottaa keittämisen tehokkuutta ja kemikaalien regeneroinnin täydellisyyttä. Uuden kuidutusmenetelmän tulisi olla tehokas ligniinin poistossa lyhyiden keittoaikojen mahdollistamiseksi ja samanaikaisesti riittävän mieto lähes teoreettisten kuitutuottojen ja kvantitatiivisen liuotettujen sivutuotteiden regeneroinnin mahdollistamiseksi. Ligniinin poistamisen tulee olla mahdollisimman täydellinen kuitujen alhaisen sidoslujisuuden välttämiseksi ja valkaisukemikaalien tarpeen alentamiseksi, kun halutaan saada täydellisesti valkaistuja paperilaatuja. Edelleen toivotaan hyvältä keittomenetelmältä sitä, että kuitujen vapautus on mahdollisimman täydellinen. Siten ligniinin poistamisen tulee ulottua sekä kuitusidekerrokseen (keskilamelli), joka koostuu ligniini-hiilihydraattisideaineesta, samoin kuin soluseinämän sideaineisiin, jotka sisältävät ligniiniä ja hemiselluloosaa eri osuuksina. Tällainen tehokas ligniinin poistaminen johtaa alhaisiin seulontajätteisiin ja keitetyt lastut vaativat vähäisessä määrin, jos ollelukaan, mekaanista toimintaa täydellistä kuiduksi jauhamista varten, mikä säilyttää valmistusenergiaa samoin kuin kuitupituuden.

Tästä syystä menetelmissä, joissa puu hydrolysoidaan vetisissä tai vetisissä orgaanisissa liuotinsieksissa, jotka sisältävät puskuroimattomia tai hidastamattomia happokatalyyttejä, 165-210°C:ssa selluloosa pilkkoutuu myös niin nopeasti, että ennen kuin soluseinämän ligniini- ja hemiselluloosa-aineet ovat lienneet, selluloosa on paljolti pilkkoutunut. Vaikkakin suhteellisen heikkoa happoa, kuten orgaanista dikarboksyylihappoa käytetään katalyyttinä, kuiduissa kun ne on vapautettu, on niiden selluloosan polymerointiaste alhaisempi kuin niiden luonnollisessa tilassa, niin että paperiarkeista, jotka on tehty tällaisista massoista, puuttuu korkea reppäisyjuuus, puhkaisulujuus ja katkeamispituus, jotka ovat toivottavia teollista käyttöä varten.

Vaikkakin tunnetuissa menetelmissä on etuina se, että ne tarvitsevat hyvin lyhyitä keittoaikoja ja tuottavat liukoista ligniiniä ja liuotettuja sokereita, joilla on huomattavaa arvoa, on kuitenkin toivottavaa, että selluloosakuitujen vapautus suojaisi lähes koko polyglukonifraktion ja selluloosakuitujen alkuperäisen lujuuden saavutettaessa hyväksyttävän alhainen massan ligniinipitoisuus. Eräs toinen keksinnön tehtävä on valmistaa massaa, jonka tuotto on korkea ja jossa on alhainen jäämä ligniinipitoisuus, kuitujen sitoutumisen ja muodon parantamiseksi paperirainassa ja valkaisu-

kemikaalien tarpeen vähentämiseksi valmistettaessa täysin valkaistuja laatuja. Eräs toinen toivottava päämäärä on välttää selluloosan vaurioituminen happojen ja etenkin veteen sekoittuvien orgaanisten liuottimien johdosta, joita käytetään tässä keksinnössä ja jotka osoittavat selvää yhtenäisyyttä niiden ligniinin poisto-ominaisuudessa eivätkä ne pilko hiilihydraatteja. Keksinnön eräs suuri parannus johtuu halpojen, mietojen suolakatalyyttien valinnasta, joissa on se ainutlaatuinen ominaisuus, että ne muodostavat heikosti happamia liuoksia vetisissä alkoholeissa, edistävät tuottamaan happamia protoneita järjestelmään kationien vaihdon avulla toiminnallisten ligniinissä ja hiilihydraateissa olevien ryhmien kanssa ja suojaavat selluloosaa happamien protonien vaikutukselta korkeassa lämpötilassa. Olennaisesti alennettu happamuus eliminoi edelleen sen, että ei tarvitse hankkia erittäin happoa kestäviä keittoastioita.

Keksinnön eräs tehtävä on saada aikaan selluloosan keittomenetelmä, joka on olennaisesti vapaa veden ja ilman saasteesta.

Keksinnön muut päämäärät ilmenevät seuraavasta selityksestä, jossa kuvataan menetelmää tarkemmin.

Vetisiä liuotinkeittomenetelmiä on selitetty US-patentissa No. 3,585,184 ja aivan hiljattain US-patentissa No. 4,100,016. Keksintö välttää suurimmat näiden ja muiden tunnettujen kemiallisten keittomenetelmien puutteet käyttämällä menetelmää, mikä olennaisesti muodostuu siitä, että käsitellään lignoselluloosa-aineita liuotinkeittämällä, joka on painoltaan ainakin neljä kertaa keitettävän lignoselluloosan paino ja jolloin liuotin muodostuu metanolista, etanolista tai n-propanolista tai niiden seoksesta annosten ollessa 20 - 80 % seosta veteen ja sisältäen 0,005-1,0 moolia metallisuolaa, joka liukenee veteen, ja alkoholia, joka on valittu magnesiumin, kalsiumin tai bariumin tai näiden seosten suolaklorideista, sulfaateista tai nitraateista. Lämpötila on 130-210°C, parhaiten 170-200°C ja etenkin noin 195-200°C ja reaktioaika on yleensä 15 - noin 90 minuuttia. Lignoselluloosa-aineita varten, joista yleensä poistetaan ligniini vaikeuksin, ja suoloja varten, joissa on alhainen katalyyttinen teho, kuten esim. magnesiumsulfaatissa, liitetään pieniä määriä vahvaa happoa, jossa on vastaava parhaimpana pidetty anioni, liuoksen saattamiseksi 0,0005 - 0,008 N vahvaan happoon nähden mainitussa liuoksessa käytetyn suolakatalyytin lisäksi, parantaa huomattavasti ligniinin poistamisen astetta ilman, että tämä vaikuttaa haitallisesti regeneroidun selluloosan polydispergoitumiseen. Esitetty menetelmä saa aikaan ligniinin poistamisen suuren spesifisyyden ja tuottaa selluloosakuituja, joissa on erittäin suuri polymerointi ja korkea glukonipitoisuus. Menetelmä on erittäin tehokas, kun

suola on magnesium- tai kalsiumkloridi tai nitraatti ja moolikonsentraatio on 0,02 - 0,05 moolia ja tilavuussuhde veden ja liuotinseoksen metanolin on 35:70, ja keittäminen suoritetaan 190-200°C:ssa. Kun keitetään havupuita, kuten kuusta, uudella menetelmällä, saadaan massa, joka säilyttää huomattavia määriä hemiselluloosaa, mutta jossa on kuitenkin alhainen jäämäligniinipitoisuus ja polymerointiaste (DP) on korkeampi kuin useimmissa voimapaperimenetelmillä saaduissa massoissa. Keittoajan tarvitsee olla vain 30 - 45 minuuttia massan tuottamiseksi, jossa Kappa-luku on 33, 0,5 g:n TAPPI-viskositeetti 20 senttipoisia tai polymerointiaste 1320. Keitetyt lastut erotetaan yksittäisiin kuituihin pelkästään liettämällä ne veteen ja syntynyt massa on helposti valkaistavissa sen keittovalkoisuudesta, joka on 50% GE, haluttuun 80%:in ja valkoisemmaksi kuin voimapaperikuusimassa, jossa on vastaava jäämäligniinipitoisuus on paljon alhaisempi alkuvalkoisuus, yleensä 35% GE.

Tällä hetkellä käytössä olevissa keittomenetelmissä on edelleen se haitta, että sivutuotteen regenerointi häiritsee suuresti keittokemikaalien regenerointia tehden tällaiset ponnistukset taloudellisesti vähemmän kiinnostaviksi. Edelleen voimapaperiprosessissa esim. liuenneet sokerit muuttuvat paljolti sakkariinihapposuoloiksi, joilla on vain rajoitettu käyttö teollisuuden kemikaaleina. Samankaltaisesti ligniini muuttuu rikki johdannaisiksi tarvittavan liukoisuusasteen saavuttamiseksi alhaisen ligniinipitoisuuden omaavan kuidun eristämiseksi, seikka, joka muuttaa muutoin osittain liuotinliukoisen ligniinin sellaiseksi, joka voidaan dispergoida vain alkalissa. Vastakohtana näille yllämainituille vaikeuksille, jotka liittyvät sivutuotteen regenerointiin lignoselluloosa-aineiden keittämistä, tämä keksinnön mukainen menetelmä vaatii liuotetun ligniinin ja sokerin regenerointia, kuten ne normaalisti erottuvat keittoliuotinregeneroinnin yhteydessä paisuntahaihdutuksella, jolloin jää suhteellisen konsentroituja vetisiä sokeriliuoksia, joissa muutoin liuotinliukoinen ligniini esiintyy jauhemaisena sakkana. Ligniinin erottaminen sokereista tapahtuu linkoamalla tai yksinkertaisella suodatuksella.

Regeneroidun sokeriliuoksen on todettu sisältävän runsaasti ksylaanina ja muita hemiselluloosa-aineita, sekä suhteellisen alhaisia glukonituottoja. Useimmat sokereista esiintyvät dimeereinä ja alhaisen molekyyli-painon omaavina oligomeereinä, jotka voidaan helposti alentaa yksinkertaisiksi sokereiksi jälkihydrolyysillä lähes kvantitatiivisena tuotteena. Seikka, että sokerit esiintyvät alhaisen molekyyli-painon omaavina sokeripolymeereinä, suojaa niitä dehydraatiolta korkeassa lämpötilassa tapahtuvan keittämisen aikana ja mahdollistaa paremmin liuotettuja sokeriregenerointeja.

Saostunut ligniini, joka syntyy liuottimen poistosta, säilyttää liuotinliukoisuutensa, mikä ominaisuus on erittäin toivottavaa, kun pyritään kemialliseen valmistukseen. Tällaisen liuotinliukoisen ligniinin molekyylipaino määritettiin geelikromatografialla ja suurpaineella tapahtuvalla nestekromatografialla arvoon 300 - 12.000, ja keskimääräiseksi molekyylipainoksi laskettiin noin 3.000. Näin saatu ligniini voidaan helposti puhdistaa liuottamalla se uudestaan asetoniin, suodattamalla asetoniliuos liukenemattoman aineen poistamiseksi toistetulla uudestaansaostamisella vedeksi tai ei-polaariseksi liuottimeksi, kuten dietyylieetteriksi, bentseeniksi ja n-heksaaniksi. Myös muita liuottimia, kuten dikloorimetanaa voidaan myöskin käyttää saostusaineena, kun taas tetrahydrofurani, dimetyylisulfoksidi, furfuraali, metyyliisellusoli, dioksaani, etanoli ja akryylinitriili ovat erinomaisia liuottimia ligniinille. Kiinnostavin energiansäästötekniikka saostuneen ligniinin regenerointia varten tapahtuu sumutuskuivauksella asetoniliuoksista alle 65°C:n lämpötilassa. Näin saatu ligniini on yleensä vaalea väriltään ja vapaasti soluvan jauheen muodossa.

Täysin keitetyt lastut erotetaan helposti vapaiksi kuiduiksi liettämällä ne hyvään ligniiniliuottimeen, mikä poistaa suuria määriä ligniiniä kuidusta. Yleensä yksinkertainen pesu kuumalla metanoli/vedellä tai asetonilla on riittävä liuotetun ligniinimassan poistamiseksi, joka on kiinnittyneenä kuituihin. Seuraavalla pesulla veden kanssa ei ole epäedullista tehoa kuitujen valkaistavuuteen. Näin valmistettujen kuitujen eräs ominaisuus on se, että voidaan saavuttaa rasvaisuus, mikä normaalisti on toivottavaa paperinvalmistusmassalle, olennaisesti vähemmällä energialla jauhatusmenetelmällä. Alkuperäinen rasvaisuus 750, joka on saatu kuusimassalla, vaatii vain 4000 kierrosta PFi-holanterilla 300:n rasvaisuuden saavuttamiseksi verrattuna voimaperimassoisiin, joissa on sama alkurasvaisuus ja jotka vaativat 7000 - 9000 kierrosta saman rasvaisuuden, normaalisti 300 aikaansaamiseksi.

Keksintöä selitetään lähemmin seuraavien esimerkkien ja väittämien avulla parhaimpana pidetyistä muodoista mainitun menetelmän suorittamiseksi.

Esimerkki I

Tutkimus ligniinin poistamisesta ja selluloosan polydispergoitavuudesta suoritettiin käyttämällä 0,16 moolin CaCl_2 -pitoisuuksia suhteessa 30:70 olevissa seoksissa, joissa oli vettä sekä metanolia, etanolia tai n-propanolia. Keitokset suoritettiin laboratoriomittakaavassa olevassa,

ruostumattomassa teräksestä valmistetussa paineastiassa, jonka korkeus oli noin 20 cm ja halkaisija 8 cm. Ilmakuivat puulastut, joiden kosteuspitoisuus oli 8% ja jotka olivat kuusesta, sekoitettiin keittokattilaan 10 g:n erissä yhdessä aikaisemmin valmistetun keittoliuoksen kanssa, jota oli kulloinkin 100 g. Suljettuja astioita kuumennettiin 200°C:en ja pidettiin keittolämpötilassa määrätyn ajan. Keittoaika valittiin siten, että saatiin vapaa massa, sen jälkeen kun keitettyjä lastuja oli lietetty 500 ml:an asetonia ja sekoitettu liuosta alle 800 kierrosta/min. Keittämisen lopussa astiat jäähdytettiin ja liuos dekantoitiin. Massa pestiin asetonilla ja vedellä ja ilmakuivattiin, kunnes saatiin aikaan vakio paino. Näytteet otettiin Kappa-luvun ja viskositeetin määrittämistä varten, jolloin jäämassan lopullinen kosteuspitoisuus määritettiin massatuoton laskeamisen mahdollistamiseksi. Kaikkia analyysejä varten käytettiin TAPPI-standarditestimenetelmiä. Kaikki testitulokset näistä keittajaksoista on esitetty taulukossa I. Arvot selvästi ilmaisevat metanolin erinomaisen valinnallisuuden ligniinin poistoaineena, kuten nähdään eristetyn sellulosaamassan korkeasta viskositeetista.

TAULUKKO I

KEITTOLIUOS		CaCl ₂	KEITTO-	LÄMPÖ-	MASSAN	KAPPA-	TAPPI-
KOOSTUMUS	TIL.SUHDE	KATALYTTI	AIKA	TILO	TUOTTO	LUKU	VISKOSI-
		MOOLIA	MIN.	°C	%		TEETTI
							0,5 g
MeOH:H ₂ O	80:20	0,16	30	200	58	63	18
	70:30	0,16	30	200	53	55	20,5
	60:40	0,16	30	200	51	44	14
EtOH:H ₂ O	80:20	0,16	30	200	54	66	12,5
	70:30	0,16	30	200	50	59	8
	60:40	0,16	30	200	46	27	5
n-propanoli	70:30	0,10	25	200	52	75	8
	H ₂ O	0,10	35	200	48	48	6
	70:30	0,10	45	200	46	32	5

Menetelmä osoittaa suurta sietoa suureen vaihteluun käytetyn kevytmetallisuolan moolikonsentraatiossa, muutoin vakioissa keitto-olosuhteissa. Lehtipuita voidaan yleensä keittää alhaisimmilla, minkä tahansa parhaimpana pidetyn suolakatalyytin suolakonsentraatioilla kuin havupuut. Esimerkiksi haapa keitetään kalsium- tai magnesiumkloridilla tai nitraatilla vähemmässä kuin 30 minuutissa suolakonsentraatioiden ollessa 0,0025-0,10 moolia, kun taas saman konsentraation magnesiumsulfaattilla tarvitaan 45 minuuttia. Havupuut, kuten kuusi, yleensä vaativat suuremman suolakonsentraation 0,05 - 0,20 moolia ja joissakin tapauksissa parannettu kuituerotus voidaan saada aikaan konsentraatioilla, jotka ovat 0,5 moolia tai suurempia. Parhaimpana pidetyt suolat ovat magnesium- ja kalsiumkloridit, joilla on etuina alhaisimmat kustannukset sekä se, että ne sopivat hyvin käymisprosesseihin, joihin vetinen sokerijäämä voidaan syöttää sokerin muuttamiseksi etyylialkoholiksi, hiivaksi tai muuksi käymistuotteeksi. Magnesiumsulfaatti on rajoitetusti liukeneva alkoholeihin ja tästä syystä suolakonsentraatio, joka voidaan liittää liuokseen, voi usein olla rajoitettu. $MgSO_4$:n alhaisemman suolakonsentraation kompensoimiseksi tarvitaan pitempiä keittoaikoja, kuin ne, joita pidetään hyväksyttävänä.

Taulukko II esittää kuvaavia tietoja massatuotosta ja ominaisuuksista yhtä lehtipuuta, haapaa, ja yhtä havupuuta, kuusta varten, kun ne on keitetty vetisellä metanolilla $200^{\circ}C$:ssa puun ja liuoksen suhteen ollessa vakio 1:10 (vesi:metanoli on 50:20).

TAULUKKO II

PUU	KATALYTTISUOLAN MOOLIT	KEITTO-AIKA MIN.	MASSAN TUOTTO %	KAPPA-LUKU	TAPPI-VISKOSITEETTI 0,5 g	D.P.
	$MgCl_2$ 0,01	30	62	27	20	1320
	$MgSO_4$ 0,05	60	64	35	23	1410
HAAPA	$CaCl_2$ 0,01	30	63	30	21	1360
	$CaCl_2$ 0,10	25	61	16	18,7	1280
	$MgCl_2$ 0,10	25	59	15	19	1300
	$BaCl_2$ 0,01	30	69	46	heikko kuitujen erotus	

TAULUKKO II (jtk.)

69129

PUU	KATALYTTISUOLAN MOOLIT	KEITTO-AIKA MIN.	MASSAN TUOTTO %	KAPPA-LUKU	TAPPI-VISKOSI-TEETTI 0,5 g	D.P.
KUUSI	MgCl ₂ 0,05	30	59	51	17	1200
	MgCl ₂ 0,10	30	54	29	18	1270
	MgSO ₄ 0,05	60	78	95 heikko kuitujen erotus		
	CaCl ₂ 0,05	30	66	60	20	1320
	CaCl ₂ 0,10	30	54	35	19	1300
	Mg(NO ₃) ₂ 0,10	45	57	55	23	1410
	Ca(NO ₃) ₂ 0,10	45	58	62	29	1570

Taulukossa II DP-arvot on johdettu TAPPI-standardiviskositeetti-mittauksista ja Rydholm'in julkaiseman nomogramman avulla (s. 1120).

Esimerkki III

Lisäkeitoksia suoritettiin edellisessä esimerkissä esitettyjen puu- ja liuossatsien mukaisesti. Liuos muodostui seoksesta, jossa oli suhteessa 70:30 vettä ja metanolia ja sisälsi 0,10 moolia CaCl₂ katalyyttinä. Sekä keittoaikaa että lämpötilaa vaihdeltiin, kuten on esitetty taulukossa III.

TAULUKKO III

LAJI	KEITTO-AIKA MIN.	LÄMPÖ-TILA °C	MASSAN TUOTTO %	KAPPA-LUKU	TAPPI-VISKOSI-TEETTI (0,5 g) cP	D.P.
KUUSI	15	200	72	103	ei kuitujen erotusta	
	25	200	62	63	28	1550
	35	200	56	46	18	1275
	45	200	52	42	15	1160
	50	190	63	61	28	1500
	80	190	56	40	23	1410

TAULUKKO III (jtk.)

69129

LAJI	KEITTO- AIKA MIN.	LÄMPÖ- TILA °C	MASSAN TUOTTO %	KAPPA- LUKU	TAPPI-VISKOSI- TEETTI (0,5 g) cP	D.P.
	10	200	90	99	ei kuitujen erotusta	
	15	200	73	61	25	1450
	20	200	63	22	21	1360
HAAPA	25	200	61	16	19	1300
	40	180	63	48	41	1750
	40	190	57	9	21	1360

TAULUKKO IV

MASSAN OMINAISUUDET PUUN KEITTÄMISTÄ VARTEN H₂O-
 METANOLISSA 3:7 KÄSIN TEHDYN KOEARKIN OMINAISUUDET PESTYÄ
 MASSAA VARTEN
 PUU : NESTE-SUHDE 1 : 10, VAIHTELEVA LÄMPÖTILA JA CaCl₂ EI VALKAISTU, JAUHETTU 300 Csf

LAJI	CaCl ₂	LÄMPÖT.	AIKA	MASSAN	KAPPA-	TAPPI	(0,5)	MASSAN	HOLAN-	KATKEA-	REPÄI-	PUHKAI-	O-
	MOOLIT	°C	MIN.	TUOTON	LUKU	VISKOSIT.	DP	RASVAI-	TERIN	MISPI-	SY	SU	VÄLI
			PAINO	%	cp			SUUS	KIERR.	TUUS			
HAAPA	0,10	190	40	57	9,4	21	1360	715	2,300	8,800	73	65	16000
SOKERIRUO'ON KUORI	0,05	190	30	58	12,0	22,5	1390	500	1,300	8,600	66	50	15100
VEHNÄN OLKI	0,10	190	35	55	14	21,5	1365	478	970	9,600	62	52	20050
KOIVU	0,10	190	40	56	20	21	1360	680	1,800	10,700	71	62	18900
KUUSI	0,10	200	30	54	35	19	1300	750	4,000	10,800	87	76	19250
IÄNNEN HEMLOKKI	0,05	200	30	59	30	21	1360						
DOUGLAS- KUUSI	0,10	200	30	54	35	20,5	1340						

Koska kukin lignoselluloosa-aine osoittaa sen ligniinihiilihydraatti-sideaineen erilaista koostumusta ja ominaisuutta, kuten se esiintyy luonnollisesti kasvavissa kasviaineissa, keksinnön käytännön sovellutus vaatii välttämättä hiukan kokeilua oletetun aineen kanssa optimaalisen massan ominaisuuksien saavuttamiseksi. Joitakin ohjeita saadaan taulukosta IV, mikä selvittää massa-analyysejä seitsemälle eri lajille, jotka kaikki tuottivat hyvänlaatuista massaa. Massa valmistettiin yllä esitetyissä olosuhteissa. On selvää, että nämä olosuhteet ovat esimerkkejä hyvästä käytännön suorituksesta pikemminkin kuin optimaalisista olosuhteista. Taulukko sisältää koearkin kiinnostavia ominaisuuksia sen jälkeen, kun massa on jauhettu Canadian Standard Freeness-arvoon 300, jolloin arkin testaus suoritettiin TAPPI-standardin mukaisesti. Massat käsiteltiin vain asetonipesulla liuenneen ligniinin poispesemiseksi ja suspendoitiin veteen ennen seulontaa ja koearkin muodostamista.

Yhteenvedoanalyysin sokereita, ligniiniä ja puumassaa varten suoritettiin haapa- ja kuusikeitoksille, joista tulokset on selitetty taulukossa IV ja esitetty taulukossa V.

TAULUKKO V

LA- JI	SUBSTRAAT- TI	MASSAN TUOTTO %	JÄÄN.- LIGN. %	TAPPI- VISKOS. cP	HIILIH YDRAATTI KOOSTUMUS GLUK. %	KSYL. %	GAL. %	ARAB. %	MANN. %	GLAC %	SOKEREITA %
HAAPA	PUU	77,4 ¹	19,7 ²	22 ³	57,9	13	0,5	0,2	3,4	1,0	76,0
	MASSA	61,0	2,1	19	53,1	3	0,1	pieni määrä	2,2	0,06	58,26
	LIUOS	--	16,3	--	0,4	7	0,5	pieni määrä	0,8	0,2	9,1
KUUSI	PUU	72,3	26,5	21	49,9	6	1,8	1,1	11,9	0,8	71,5
	MASSA	52	2,9	19	43,1	2	--	--	2,5	pieni määrä	47,6
	LIUOS	--	23,0	--	1,7	1,4	1	0,6	4,7	0,1	8,9

1. Holoselluloosa (vapaa ligniinistä); 2. Klason ligniini; 3. FeTNa viskositeetti Jayme'n mukaan.

Suuri glukoosipitoisuus massassa osoittaa puuselluloosan vähäistä huonontumista, jos ollenkaan.

Esimerkki VI

Koska suolojen oletettiin liittyvän kationivaihtotyyppiseen reaktioon puuhun, odotettiin, että joku suola jäisi massakuituihin. Tästä syystä massat valmistettiin esimerkin III mukaisesti ja hajotettiin vahvassa hapettavassa aineessa, minkä jälkeen ne liuotettiin suoloista poistetulla vedellä. Syntyneet liuokset analysoitiin sitten Ca^{++} ja Mg^{++} -ionien suhteen atomi-imeytymisspektrofotometrialla. Tulokset on esitetty taulukossa VI.

TAULUKKO VI

KATIONI-LAJIT	% PUUSSA	% MASSASSA	LAJI
Mg^{++}	0,0215	0,0107	HAAPA
Ca^{++}	0,1086	0,0009	
Mg^{++}	0,0052	0,0077	KUUSI
Ca^{++}	0,0651	0,0012	
Mg^{++}	0,0151	0,0015	KOIVU
Ca^{++}	0,0712	0,0453	

Kaikki keitokset suoritettiin suhteessa 70:30 metanolissa ja vedessä ja sisälsivät 0,05 moolia MgCl_2 tai CaCl_2 ja lämpötilaa ylläpidettiin 30 min. Massat pestiin kerran asetonilla ja kahdella annoksella 500 ml tislattua vettä, ennen kuin ne ilmakeivätkä ja analysoitiin.

Nähdään aivan selvästi taulukosta VI, että massat sisälsivät paljon vähemmän kationeja kuin mitä oli alkuperäisesti läsnä vastaavissa puissa.

Esimerkki V

On tunnettua, että nopeaa ligniinimassan poistoa varten happokatalysoituissa vetisissä orgaanisissa liuotinseoksissa tarvitaan suhteellisen suuria alkuperäisiä protonikonsentraatioita nopean ligniinin poiston aikaansaamiseksi. Metallisuolakatalyytit, jotka on esitetty tässä, näyttävät olevan vailla kykyä näin suurten protonikonsentraatioiden paikalla

tuottamiseksi. Keskimäärin pH-arvon laskua arvosta 5,8 70:30 metanoli:vesi-seoksille, jotka sisältävät 0,05 moolia CaCl_2 , arvoon 4,2 havaittiin vain silloin, kun keittoliuosta lisättiin puulastuille. Näin heikon happo-ominaisuuden kehittyminen keittoliuoksissa, kun niitä lisätään puulastuille, on hyvin tunnettua kirjallisuudesta. Toisinaan etenkin gymnospermien kohdalla ligniinin poiston nopeus voi olla liian hidas ja riittävän ei-selektiivinen, niin että massat, joissa on alhainen jäämäligniinipitoisuus, on vaikeita valmistaa. Tällaisissa tapauksissa havaittiin, että alkuperäistä protonikonsentraatiota voidaan tehokkaasti kiihdyttää pienillä mineraalihappokonsentraatioilla, joissa on tavallisesti sama anionityyppi, mitä metallisuolassa. Tällaiset happolisäykset kasvattavat normaalisti ligniinin massan poistamista ja hemiselluloosa-aineiden hydrolyysiä aikana, jolloin selluloosa on vielä hyvin suojattuna protoneilta päällystetyllä ligniinillä, koska alkuperäisessä rakenteellisessa ympäristössään selluloosa on vähemmän altis hapoille, liuottimella tapahtuva paisuttaminen on rajoitettu ligniini-hemiselluloosa-sideaineella. Metallisuolakatalyyttien toiminta ja vaikutukset pysyvät muuttumattomina siitä, mitä on koettu mineraalihapon ollessa poissa, s.o. metallisuola toimii sekä protoneja tuottavana aineena että saa aikaan tärkeän suojan selluloosalle etenkin keittämisen myöhemmissä vaiheissa seuraavaa hydrolyyttistä solvolyyysiä vastaan. Todiste tällaisesta tehostavasta vaikutuksesta on esitetty taulukossa VII. Suurempien happokonsentraatioiden on todettu olevan tehokkaampia jäämäligniinin pelkistykseen massassa. Tämä on saatu aikaan vähäisen massan tuoton vähennyksen kustannuksella ilman merkittävää selluloosan viskositeetin alentamista.

Siten ilmakeivillä kuusilastuja keitettiin puu:liuos-suhteessa 1:10 70:30 metanoli:vesi-seoksella, johon oli lisätty esitetty määrä happo/suola-katalyyttiä. Lämpötila oli 200°C ja kuumennusaika, joka sisältyy esitettyyn aikaan, oli 7 minuuttia kutakin keitosta varten.

TAULUKKO VII

KATALYYSITTI		KEITTO- AIKA min.	MASSAN TUOTTO %	KAPPA- LUKU	TAPPI- VISKOS. cP	D.P.
<u>happo</u> suola	$\frac{N}{M}$					
H ₂ SO ₄	0,00375	40	45,8	39	3,7	460
MgSO ₄	0,05	60	78	105	ei kuitujen erotusta	
H ₂ SO ₄ /MgSO ₄		40	51	36	9,5	910
HCl	0,002	40	70	--	ei kuitujen erotusta	
CaCl ₂	0,05	40	54	44	20	1320
HCl/CaCl ₂		40	56	58	30	1600
HCl 0,002/CaCl ₂		35	58	57	24	1440
HCl 0,004/CaCl ₂		40	53	37	23	1420
HCl 0,0025/MgSO ₄		40	56	51	19,2	1310
HNO ₃ 0,004		45	48	50	4,0	470
Ca(NO ₃) ₂ 0,10		45	58	62	29	1570
HNO ₃ 0,004/Ca(NO ₃) ₂		45	55	37	23	1420
HNO ₃ 0,002/Mg(NO ₃) ₂		45	56	39	25	1450
HCl 0,002/CaCl ₂ 0,05	25	25	58	20	25	1450

Edellä olevien esitysten ja esimerkkien avulla pyrimme selittämään tätä keksintöä mahdollisimman täydellisin, selvin ja tarkoin ilmaisin, jotta tekniikan tason tuntevat voisivat soveltaa tätä käytäntöön, ja koska olemme selittäneet parhaan tavan keksintömme suorittamiseksi, katsoimme keksinnön ilmaistuksi ja selvästi vaatimuksissa esitetyksi. Olemme tietoisia siitä, että keksintöä voidaan muunnella tai sen osia korvata olennaisesti poikkeamatta keksinnön patenttivaatimuksissa esitetyistä puitteista. Tarkoituksena on, että patentti kattaa, mitä patenttivaatimuksissa on esitetty ja minkä tahansa patentoitavan uutuuden, mitä keksintöön sisältyy.

Patenttivaatimukset:

69129

1. Lignoselluloosan keittomenetelmä, jossa lignoselluloosaa keitetään vesipitoisessa seoksessa, jossa on 1-4 tilavuusosaa pienimolekyylistä, korkeintaan 3 hiiliatomia sisältävää alifaattista alkoholia yhtä tilavuusosaa vettä kohden, metallisuolan kanssa sekä mahdollisesti pienen määrän kanssa happamasti reagoivaa ainetta, korkeintaan kaksi tuntia 190°C - 200°C :ssa, jolloin käytetään vähintään 4 paino-osaa keittoliuosta yhtä lignoselluloosan paino-osaa kohti, tällöin vapautuvat selluloosakuidut erotetaan liuoksesta, josta sitten haihdutetaan alkoholi, ja jäännösluoksesta otetaan talteen ligniini ja sokeri, t u n n e t t u siitä, että keittoliuoksena käytettyyn vesipitoiseen alkoholiin lisätään metallisuolana magnesiumin, kalsiumin tai bariumin kloridia tai nitraattia tai magnesiumsulfaattia, tai niiden liukoista seosta, ja mahdollisesti happamasti reagoivana aineena voimakasta mineraalihappoa, edellyttäen, että seos säilyy liukoisena.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että pienimolekyylisenä alkoholina käytetään metanolia tai etanolia.

3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että vahvana mineraalihappona käytetään suola-, rikki-, typpi- tai fosforihappoa.

4. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että keittoliuoksena käytetään vesipitoista alkoholia, jossa metallisuolojen konsentraatio on 0,001 - 1,0 M ja vahvan mineraalihapon, mikäli sitä käytetään, 0,0005 N - 0,008 N.

5. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että selluloosakuitujen erottamisen jälkeen jäljelle jäävästä lignoselluloosan hajoamistuotteita sisältävästä liuoksesta tislataan alkoholi tunnetulla paisuntahaihdutuksella ja vesipitoisesta jäännöksestä jauheena saostuva ligniini erotetaan suodattamalla tai sentrifugoimalla.

69129

Patentkrav:

1. Lignocellulosakokningsförfarande, i vilket lignocellulosan kokas i en vattenhaltig blandning av 1-4 volymdelar av en lågmolekylär, högst 3 kolatomer innehållande alifatisk alkohol per volymdel vatten, med ett metallsalt och eventuellt med en liten mängd av ett surt reagerande medel, högst två timmar i 190 °C - 200 °C, varvid man använder minst 4 viktdelar koklösning per viktdel lignocellulosa, de så frigivna cellulosa-fibrerna avskiljs från lösningen, från vilken sedan avdunstras alkoholen, och från restlösningen tillvaratas lignin och socker, k ä n n e t e c k n a t därav, att till den som koklösning använda vattenhaltiga alkoholen tillförs som metallsalt en klorid eller ett nitrat av magnesium, kalcium eller barium eller magnesiumsulfat, eller en löslig blandning därav, och eventuellt som det surt reagerande medlet en stark mineralsyra, förutsatt, att blandningen förblir löslig.

2. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att som lågmolekylär alkohol används metanol eller etanol.

3. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att som en stark mineralsyra används salt-, svavel-, salpeter- eller fosforsyra.

4. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att som koklösning används en vattenhaltig alkohol, i vilken koncentrationen av metallsalter är 0,001 - 1,0 M och densamma av den starka mineralsyran, såvitt den används, 0,0005 N - 0,008 N.

5. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att från den efter avskiljningen av cellulosa-fibrer kvarblivna lösningen destilleras alkoholen medelst en expansionsavdunstning och det från den vattenhaltiga åters-toden som pulver utfallande ligninet avskiljs medelst filt-rering eller centrifugering.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

Julkisia suomalaisia patenttihakemuksia:-Offentliga finska patent-ansökningar: 782628 (D 21 C 3/20).

Patenttijulkaisuja:-Patentskrifter: Suomi-Finland(FI) 34 264 (D 21 C 3/20), 14 505 (D 21 C 3/20).