



NORGE

(19) [NO]

[B] (12) UTLEGNINGSSKRIFT (11) Nr. 166802

STYRET FOR DET  
INDUSTRIELLE RETTSVERN

(51) Int. Cl.<sup>8</sup> C 25 B 3/02

(83)

(21) Patentsøknad nr.	872859	(86) Internasjonal søknad nr.	PCT/GB86/00699
(22) Inngivelsesdag	09.07.87	(86) Internasjonal inngivelsesdag	12.11.86
(24) Løpedag	12.11.86	(85) Videreføringdag	09.07.87
(62) Avdelt/utskilt fra søknad nr.		(41) Alment tilgjengelig fra	18.08.87
		(44) Utlegningsdag	27.05.91
(71)(73) Søker/Patenthaver	THE MINISTER OF AGRICULTURE FISHERIES AND FOOD IN HER BRITANNIC MAJESTY'S GOVERNMENT OF THE UNITED KINGDOM OF GREAT BRITAIN AND NORTHERN IRELAND, Great Westminster House, Horseferry Road, London SW1P 2AE, England, GB	(72) Oppfinner	JAMES HENRY PAUL UTLEY, London, CARMEN ZENAROSA SMITH, Great Waltham, Essex, England, GB
(74) Fullmektig	J.K. Thorsens Patentbureau A/S, Oslo.	(30) Prioritet begjært	13.11.85, GB, nr 8527960.
(54) Oppfinnelsens benevnelse	FREMGANGSMÅTE FOR ELEKTROKJEMISK SPALTNING AV LIGNINER.		

(57) Sammendrag En fremgangsmåte for elektrolytisk spaltning av ligniner med utbytte over 6% ved hjelp av elektrokjemisk teknikk innbefattende at en elektrisk strøm føres gjennom en vandig alkalisk oppløsning av ligninet ved en temperatur over 100°C mens blanding av oppløsningen opprettholdes og ligninoppløsningen inneholdes i en elektrokjemisk celle innrettet til å motstå de korroderende virkninger av den varme alkalioppløsning, temperaturen og derav følgende trykk. Ved prosessen kan nyttige produkter som vanilin, vanilin-syre etc. oppnås.

(56) Anførte publikasjoner Ingen.

Foreliggende oppfinnelse vedrører en fremgangsmåte for elektrokjemisk spaltning av lignin med større utbytte enn 6 %, og det særegne ved fremgangsmåten i henhold til oppfinnelsen er at en elektrisk strøm føres gjennom en vandig alkalisk oppløsning av ligninet ved en temperatur over 100°C mens blanding av oppløsningen opprettholdes.

Oppfinnelsen vedrører også en anvendelse av den nevnte fremgangsmåte for spaltning av lignin fra gran eller halm eller for spaltning av organosolv-lignin, lignin fra sukkerrør, aspetrelignin eller hardtrelignin, eller lignin avledet fra trecellulosekoking.

Disse og andre trekk ved oppfinnelsen fremgår av patentkravene.

Lignin er nest etter cellulose den vesentlige bestanddel i den treaktige struktur av høyere planter. Omtrent 25 % av tørt trevirke består av lignin, delvis avsatt i xylencelleveggene og delvis lokalisert i de intercellulære rom hvor det kan utgjøre så mye som 70 % av de tilstedeværende faste materialer.

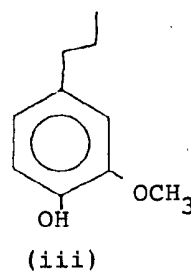
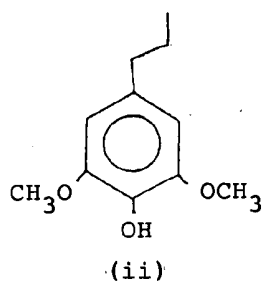
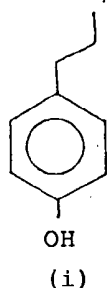
Den nøyaktige kjemiske struktur av lignin, enten i trevirke, hvor det vanligvis er bundet til plantepolysakkarider, eller når det er separert fra andre tresubstanser, er ikke fullstendig kjent. Mye er imidlertid kjent om strukturen av visse isolerte ligniner. F.eks. antas det lignin som isoleres fra bartrær å være en polymer som skriver seg fra enzymatisk indusert oksydasjon av koniferylalkohol.

Lignin viser seg å være bygget opp av fenyylpropanenheter, substituert i første rekke med metoksy- og hydroksygrupper, og som er forenet til en polymerstruktur ved hjelp av forskjellige typer av forbindelsesgrupper.

De mest vanlige typer av substituerte fenyylpropanenheter i ligniner fra bartrær og løvtrær er enheter av hydroksyfenylpropan (i), syringylpropan (ii) og guajacylpropan (iii):

166802

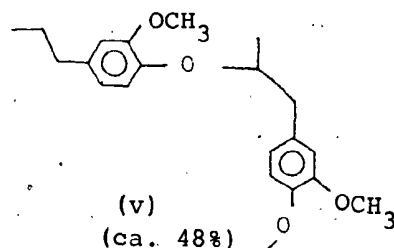
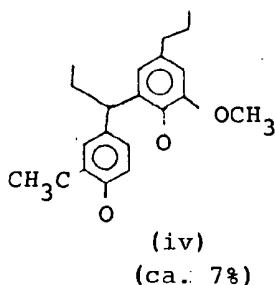
2

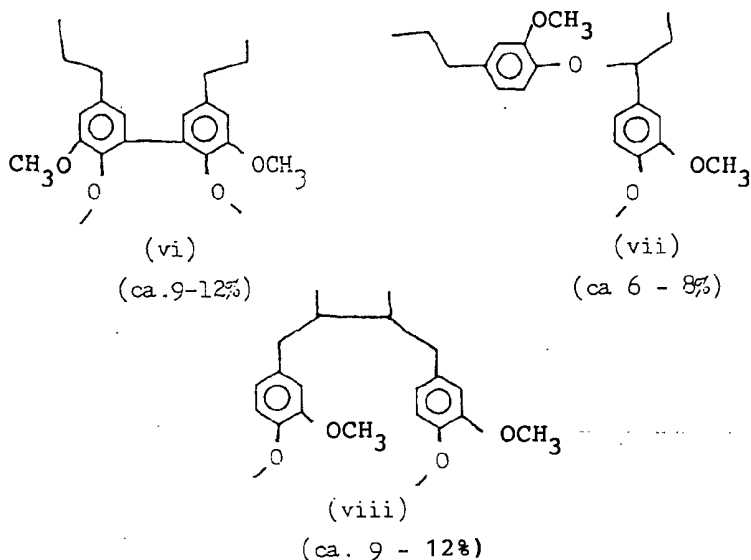


De relative mengder av disse tre enheter varierer mellom ligniner fra bartrær og løvtrær, og bartrelignin inneholder omtrent 14 % (i), 7 % (ii) og 79 % (iii), mens løvtreligniner inneholder omtrent 3 (ii) til 2 (iii). Utover metoksy- og hydroksygruppene kan mindre mengder andre mindre funksjonelle grupper også være tilstede på disse enheter.

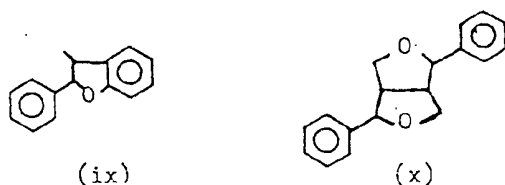
Fenylpropanenhetene i lignin er forbundet hovedsakelig ved hjelp av karbon-karbonbindinger og eterbindinger. Spektroskopiske data antyder at omtrent 25 % av enhetene er forbundet som bifenylobindinger. Det fenoliske oksygen i omtrent 66 % av enhetene er tilstede som en eterbinding.

Noen eksempler på typiske bindinger er vist i det følgende med de tilnærmede prosentandeler hvormed de forekommer i en typisk ligninstruktur:





En lang rekke andre bindinger foreligger sannsynligvis også i ligniner, særlig mellom propylkjedene til å danne cycliske typer av forbindelser som cycliske etere, som f.eks. (ix) og (x) i det følgende:



Ved hjelp av slike bindinger er fenypropenenhetene sammenknyttet til en stor polymer struktur, sannsynligvis tilfeldig sammenknyttet. Gjennomsnittlige molekylvekter for bartrelignin er over 10.000, mens gjennomsnittlig molekylvekt for løvtrelignin sannsynligvis ikke overstiger 5.000.

En foreslått struktur for bartrelignin som innbefatter slik binding er vist i Kirk-Othmer "Encyclopedia of Chemical Technology" 2. utgave, bind 12 (1967), s. 367.

Millioner av tonn ligniner kan potensielt skaffes fra industrien, som f.eks. avfall av trevirke og bark fra tømmerindustrien, fystikkindustrien og særlig fra trecellulose- og papirindustrien.

166802

4

I celluloseindustrien oppnås lignin vanligvis som oppløst lignosulfonsyre eller som lignosulfonatsalter som en følge av koking av treflis under trykk i nærvær av vandig svovelsyrling eller sulfitter, som etterlater cellulosen som en rest, f.eks. for papirfremstilling. Fra oppløsningen kan syren eller saltet oppnås ved tørking.

Fra disse lignosulfonater kan alkalilignatsalter fremstilles ved hydrolyse under anvendelse av vandige hydroksyder, særlig natrium- og kalsiumhydroksyder. Alkalilignater kan også fremstilles direkte fra treflis ved å koke dem med natriumhydroksyd, eventuelt med litt natriumsulfid tilstede. Disse lignater er nesten fri for organiske ikke-ligninbestanddeler, men kan inneholde litt kombinert svovel hvis de er blitt fremstilt fra sulfonatene eller hvis natriumsulfid er blitt anvendt.

En annen kilde for lignin som vil kunne få økende betydninger er halm. Millioner av tonn halm bortskaffes hvert år, f.eks. ved brenning. Strå inneholder omtrent 16 % lignin. Selv om halmlignin er oppbygget av de ovenfor drøftede enheter har det en noe forskjellig struktur enn trelignin. Halmlignin kan ekstraheres kjemisk f.eks. ved hjelp av natriumhydroksyd eller natriumsulfittbehandling; mye på samme måte som trelignin.

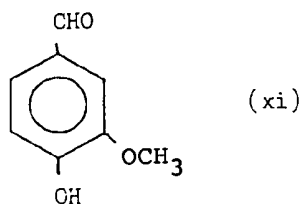
Lignin kan også ekstraheres fra planter som f.eks. trær og halm ved behandling av planten i en passende form som f.eks. treflis, med fenol ved en temperatur på omtrent 110°C. Disse betingelser hydrolyserer hemicelluloser og etterlater ligninet i en fordelaktig oppløseliggjort form kjent som "organosolv-lignin" som er kommersielt tilgjengelig. Organosolv-lignin har generelt en molekylvekt på omtrent 2000 til 5000 og har en ligninstruktur som drøftet i det foregående, men med enkelte av metoksyryngsubstituentene fjernet. En ytterligere kommersiell prosess anvender hydrogenfluorid for å ekstrahere lignin fra planter, i en form kjent som "HF-lignin".

Som det er vel kjent blir under trykk og temperatur i løpet av

en geologisk tidsperiode planter gradvis omdannet til kull, med en tilsvarende gradvis endring av kjemisk struktur, inklusive den gradvise forsvinning av lignin. I visse kullsorter, inklusive torv, bløte brunskull, matte brunskull, glinsende brunskull, bituminøse hårdskull og enkelte ganger endog antrasitter, vil lignin være tilstede, men i stadig minkende mengde. Lignin kan ekstraheres fra kull som inneholder lignin ved hjelp av metoder i likhet med dem som er beskrevet i det foregående, men med varierende grader av hell, og for den foreliggende beskrivelses formål vil betegnelsen "lignitt" eller "lignitt-kull" anvendes for kull hvorfra lignin kan ekstraheres.

Betegnelsen "lignin" anvendt heri, refererer med mindre annet er angitt til alle former av lignin.

Lignin og dets derivater som f.eks. sulfonatet er meget nyttig innen et antall industrier som f.eks. ved lærgarving og i betong (som dispergeringsmiddel) hvori de anvendes direkte. Lignin kan også nedbygges kjemisk, f.eks. ved kjemisk nedbrytning, alkalisk smelting, trykkhydrogenering og oksydasjon, til å gi verdifulle organiske kjemikalier, særlig aromamiddelet vanillin (4-hydroksy-3-metoksybenzaldehyd) (xi):



De hyppigst anvendte metoder for oksydasjon av lignin anvender nitrobenzen, metalloksyder som kobberoksyd, kvikksølvoksyd, sølvoksyd og koboltoksyd, molekylært oksygen i alkalisk løsning, pereddiksyre eller surt hydrogenperoksyd, natriumhypokloritt, klordioksyd eller natriumkloritt som oksydasjonsmidler. I en mindre utstrekning er dikromater, permanganater og ozon anvendt.

Bruken av hver av de ovennevnte oksydasjonsmidler frembyr problemer. Nitrobenzen er dyrt og blir selv oksydert til høyst

166802

6

uønskede (f.eks. innen matvareindustrien) biprodukter inklusive anilin, azobenzen og 4-hydroksy-azobenzen blant annet. Også på grunn av deres giftighet vil nærværet av disse organiske biprodukter addere til vanskelighetene med separering av de ønskede produkter. Metalloksydene er også dyre, kan være giftige, er vanskelige å gjenvinne og oksyderer ofte produktene fra ligninnedbrytningen videre. Oksygen må anvendes ved forhøyet temperatur og temperaturer som kan være risikofylte og bevirke overoksydasjon. Pereddiksyre og hydrogenperoksyd er dyre og bevirker overoksydering f.eks. til karboksylsyre. De klorbaserte oksydasjonsmidler er korroderende og farlige ( $\text{ClO}_2$  er eksplosiv) og gir ustabile produkter som er vanskelig å karakterisere. Dikromater, permanganater og ozon bevirker nedbrytning av den organiske kjerne i ligniner til produkter med lav molekylvekt med mindre verdi.

Det har foregått noe arbeid med elektrokjemisk oksydasjon av ligniner (litteraturhenvisninger 1 til 4) ved temperaturer omtrent omgivelsenes temperatur og under  $80^\circ\text{C}$ , men resultatene var nedslående og syntes ikke å medføre stort annet enn at ligninmolekylet ble modifisert ved spaltning av sidekjeden for å øke  $-\text{OH}$ - og  $-\text{COOH}$ -innholdet. De rapporterte utbytter av nyttige produkter med lav molekylvekt som f.eks. vanillin og vanillinsyre var meget lave, f.eks. ca. 2 til 3 %, som kunne tilskrives alkalisk forbehandling som bevirket spaltning og etterfølgende oksydasjon av de små fenoliske fragmenter til aldehyder og syrer.

De samme forskere, under anvendelse av Ni, Ni-peroksyd og glassaktig karbon fant at anodisk oksydasjon av lignin i et alkalisk medium ikke ga noen betydelig spaltning av ligninet ved vanlig temperatur, og en økning til en fremdeles forholdsvis ubrukelig 2 til 6 % spaltning ved  $110^\circ\text{C}$ . Over et slikt temperaturområde ville det forventes at en betraktelig økning i utbyttet ville ha blitt oppnådd.

Ytterligere skuffelser finnes i tendensen til antisiperte monomerer til å danne multikomponentblandinger eller polymere

produkter selv ved romtemperatur.

Det er et formål for den foreliggende oppfinnelse å tilveiebringe en fremgangsmåte for oksyderende nedbrytning av lignin som unngår ulempene ved de tidligere kjente fremgangsmåter og som tilveiebringer fordelaktige betingelser for elektrokjemisk oksydasjon. Andre formål og fordeler vil fremgå av den etterfølgende beskrivelse.

Under anvendelse av fremgangsmåten i henhold til oppfinnelsen under betingelser som er drøftet i det følgende foregår effektiv elektrolytisk spaltning av ligninet, og denne spaltning kan være fullstendig, d.v.s. til å gi nyttige forbindelser inklusive monocykliske forbindelser som vanillin (xi) eller til delvis fremstilling av dimerer, trimerer eller høyere oligomerer av monocykliske forbindelsestyper som også kan være nyttige.

Fremgangsmåten i henhold til oppfinnelsen gjennomføres normalt i en elektrokjemisk celle utstyrt med elektroder hvorimellom den elektriske strøm føres og som er innrettet til å motstå de korroderende virkninger av den varme alkaliopløsning, temperaturen og derav følgende trykk. Egnede cellekonstruksjoner vil være innlysende for den fagkyndige på området og det er i oppfinnelsens sammenheng funnet at en rustfri stålcelle, foret med "teflon" er egnet. Cellen bør være forseglet til å unngå koking av vannet og bør være utstyrt med en sikkerhetsventil i tilfellet av overtrykk. Den ovennevnte konstruksjon er fullstendig konvensjonell.

I industriell målestokk kan fremgangsmåten gjennomføres i elektrolyseceller med konvensjonell konstruksjon, f.eks. strømningsceller, og konstruksjonen av celler til å motstå prosessbetingelsene vil overhodet ikke fremby noe problem for en kjemiingenør med kjennskap til området. De prinsipper som er drøftet heri med hensyn til laboratorieceller eller celler i pilotskala er fullstendig anvendelige i et industrielt anlegg med tilpasning til industriell målestokk.

166802

8

Et foretrukket alkali er natriumhydroksyd, men andre alkali-metallhydroksyder kan også anvendes, idet en foretrukket konsentrasjon er 2,5 til 3,5 M. Lavere konsentrasjoner kan anvendes, men virkningsgraden av prosessen når en utflatning ved denne konsentrasjon og ingen fordel oppnås vanligvis ved bruk av mer konsentrert alkali.

Ligninet kan tilberedes i det vandige alkali enten ved å anvende selve ligninet, eller ved å anvende en ligninforbindelse som kan hydrolyseres under de alkaliske betingelser i oppløsningen, enten ved vanlig eller forhøyet temperatur, til oppløselig lignin eller et lignatsalt. F.eks. kan det anvendes et ligninsulfonat eller en ligninsulfonsyre. Det kan også være mulig å anvende visse lignitter i fremgangsmåten, hvis disse er grundig knust og konstruksjonen av cellen er slik at nærværet av faste lignitter ikke forstyrrer celleoperasjonen. Tilsvarende kan det være mulig å anvende vegetabiliske stoffer som inneholder lignin, f.eks. halm, ved fremgangsmåten i henhold til oppfinnelsen uten noen forutgående ekstraksjon av ligninet. I dette tilfelle bør også det mulige problem med den faste rest bemerkes. Filteret i cellen, f.eks. i tilfellet av en strømningscelle kan anvendes. Det lignin som er tilstede eller dannes i den alkaliske oppløsning kan omdannes under de alkaliske betingelser til et lignatsalt og derfor kan disse to komponenter anvendes for å danne oppløsningen. Ligniner og ligninforbindelser fra bartrær, løvtrær eller andre kilder kan anvendes. Noen kommersielt tilgjengelige ligniner kan være uoppløselige i det anvendte alkali, f.eks. kan HF-lignin være uoppløselig og dette bør kontrolleres på forhånd.

Konsentrasjonen av lignin tilstede i oppløsningen har en øvre grense bestemt av oppløselighet i viskositet, ettersom oppløsningen ved høye konsentrasjoner kan bli for tykk for effektiv blanding. Forhydrolyse av ligninet før elektrolysen kan hjelpe til med oppløseliggjøring av ligninet.

Ønskeligheten av en så lav strømtetthet som mulig under opprettholdelse av spaltningen påvirker også elektrokonstruk-

sjonen. Anoden bør ha et stort overflateareal for oppnåelse av dette og kan således være i form av en netting. Når anoden er en netting er den optimale strømtetthet i området 0,2 til  $10 \text{ mAcm}^{-2}$  angitt på basis av det nominelle overflateareal av nettingen. Med en anode med annen geometri ville en annen verdi for strømtettheten passe. Over  $10 \text{ mAcm}^{-2}$  begynner overoksydasjon å opptre som fører til dannelse av gassformede produkter og omtrent  $4 \text{ mAcm}^{-2}$ , f.eks. 3 til  $5 \text{ mAcm}^{-2}$ , synes å være optimale verdier. Elektrodene kan fremstilles av en lang rekke konvensjonelt anvendte elektrodematerialer som kan motstå varm alkali. For katoden er blant annet nikkel, kobber, glassaktig karbon og bly funnet egnet. For nedsettelse av hydrogenutviklingen fra katoden til et minimum er det foretrukket å anvende et katodematerial med et høyt hydrogenoverpotensial, og av denne grunn foretrekkes bly selv om nikkel foretrekkes hvis produktene er for bruk av mennesker eller dyr på grunn av muligheten for blyforurensning. For anoden er blant annet kobber, glassaktig karbon og nikkel funnet egnet. Nikkel er funnet å være spesielt effektivt for å motstå korrosjon og gir et godt utbytte av nedbrytningsprodukter og foretrekkes, særlig i form av en netting.

Forskjellige elektrodegeometrier vil fremgå for den fagkyndige på området med sikte på å fremstille en celle med en lav strømtetthet med passende arbeidsspenninger og for elektrolysering av et så stort volum av celleinnhold som mulig. En egnet elektrodegeometri anvender en sentral stavanode og en konsentrisk sylindrisk katode, eller netting i en sammenrullet konfigurasjon av anoden og katoden slik at nettingene er sammenrullet på sylindrisk måte, idet de to elektroder er skilt fra hverandre ved hjelp av isolasjonsmidler som f.eks. en netting av "teflon". Andre isolasjonsmidler og elektrodegeometrier (f.eks. en sylindrisk anode som omgir en stavkatode) vil være innlysende for den fagkyndige på området og tilpasning til en industriell målestokk vil ikke fremby noe problem.

Tiden som fremgangsmåten gjennomføres i vil selvfølgelig

166802

10

avhenge av celledimensjonene, konsentrasjonen, temperaturen, etc. og det utbytte fra nedbrytningen som ansees som brukbart.

Etter gjennomføring av fremgangsmåten i henhold til oppfinnelsen kan nedbrytningsproduktene ekstraheres fra den vandige oppløsning ved hjelp av hovedsakelig konvensjonelle midler. F.eks. avkjøles den varme alkaliske oppløsning til vanlig temperatur, surgjøres med en syre som ikke påvirker de ønskede produkter, f.eks. saltsyre, ekstraheres med et organisk løsningsmiddel, f.eks. kloroform, og kan så nøytraliseres, tørkes og inndampes til å gi produktet på konvensjonell måte.

Produktene fra fremgangsmåten kan inkludere en rekke nyttige forbindelser, som f.eks. vanillinsyre (4-hydroksy-3-metoksybenzosyre), 4-hydroksybenzaldehyd, vanillin, 4-hydroksyacetofenon, acetovanillon (4-hydroksy-3-metoksyacetofenon) og andre. Disse forbindelser kan separeres fra det rå utbytte ved hjelp av prosesser som vil være selvfølgelige for kjemikeren, f.eks. i laboratoriemålestokk ved hjelp av kromatografering og i industriell målestokk ved hjelp av veletablerte metoder. Mengdeforholdene av de forskjellige forbindelser som er tilstede vil avhenge av den type lignin som anvendes og elektrolysebetingelsene.

Fremgangsmåten i henhold til oppfinnelsen tilveiebringer et antall fordeler fremfor tidligere kjente prosesser, såvel som muligheten for nøyaktig styring av produktet drøftet i det foregående. Den vandige alkaliske elektrolytt er billig og frembyr ikke noen for store problemer ved bortskaffing. Ingen ytterligere uønskede kjemiske oksydasjonsmidler behøver å være tilstede, og problemet med å isolere disse fra reaksjonsblandingen, og de mulige farer ved deres bruk unngås. Utover disse fordeler er reaksjonsbetingelsene (temperatur, trykk, strømtetthet) forholdsvis milde og kan lett styres, og fremgangsmåten kan gjennomføres i stor (industriell) skala med lett tilgjengelig enkelt utstyr som konvensjonelt anvendt på elektrolyseområdet. Fremfor tidligere elektrokjemiske oksydasjonsprosesser tilveiebringer oppfinnelsen et fordelaktig

sett av elektrolysebetingelser som gir et meget vesentlig forhøyet utbytte. Selv om mange av de ovennevnte produkter kan oppnås fra andre kilder, f.eks. den petrokjemiske industri, er oljeprisen underkastet ikke forutsigbar svingning og oppfinnelsen tilveiebringer et mulig alternativ.

Som beskrevet heri med henvisning til ligniner og forbindelser beslektet med ligniner, er det forventet at fremgangsmåten i henhold til oppfinnelsen vil være anvendelig ved elektrokjemisk oksydasjon av en lang rekke ligninprodukter til å gi nyttige nedbrytningsprodukter.

Fremgangsmåten i henhold til oppfinnelsen skal nå beskrives ved hjelp av eksempler med henvisning til de vedføyde figurer 1, 2 og 3 som viser riss av to elektrokjemiske celler hvori fremgangsmåten kan gjennomføres.

Med henvisning til fig. 1 omfatter en elektrokjemisk celle en rustfri stålbeholder 1 lukket med et rustfritt stållokk 2 som holdes i stilling mot indre trykk ved hjelp av skruer 3 idet tetningen sikres ved hjelp av O-ringer 4. Det indre av beholderen 1 er foret med "teflon" 5. Gjennom lokket 2 passerer en katode 6 i form av en blystav, og en anodetilknytning 7 forbundet til en nikkelnettinganode 8 i form av en sylinder som fullstendig innsirkler katoden 6. Isolasjon og lufttetthet hvor katoden 6 og anodetilslutningen 7 passerer gjennom lokket 2 opprettholdes ved hjelp av hylser 9 av "teflon". Lokket 2 er også utstyrt med en sikkerhetsventil og innretninger for trykkavlastning, vist skjematisk 10. Inne i beholderen 1 inneholdes en alkalisk oppløsning av lignin 11 som omrøres ved hjelp av et magnetisk røreverk 12 i form av en sylinder med innvendige propellblader, drevet av en omrøringsenhet (ikke vist) utenfor cellen. I bruk oppvarmes beholderen 1 og innholdet 11 til å opprettholdes ved arbeidstemperaturen ved hjelp av en utvendig oppvarmingsinnretning (ikke vist).

Med henvisning til fig. 2 og 3 omfatter en elektrokjemisk celle en rustfri stålbeholder 13 konstruert slik at den har to

166802

12

hovedkamre 14 og 15 som er forenet ved hjelp av to rørgjennomføringer 16. Kamrene 14 og 15 er lukket med to rustfrie stållokk 17 og 18 som holdes i posisjon mot indre trykk ved hjelp av skruer 19, idet tetningen opprettholdes ved hjelp av O-ringer 20. Kammeret 14 i cellen er foret med "teflon" 21. Gjennom lokket 7 passerer en katodetilslutning 22 og en anodetilslutning 23 som er forbundet til en sammenrullet sammenstilling av nikkelnettinganode 24 og katode 24a. Anoden og katoden er skilt fra hverandre ved hjelp av en netting 25a av "teflon". Isolasjon og lufttetthet hvor tilslutningene for anode og katode passerer gjennom lokket 17 opprettholdes ved hjelp av hylser 25 av "teflon". Lokket 17 er også utstyrt med en sikkerhetsventil og midler for trykkavlastning vist skjematisk 26. Inne i beholderen 13 inneholdes en alkalisk oppløsning av lignin 27, som omrøres ved hjelp av et magnetisk røreverk 28 inneholdt i kammeret 15. I bruk oppvarmes beholderen 13 og innholdet 27 og opprettholdes ved arbeidstemperaturen ved hjelp av en ikke vist utvendig oppvarmingsinnretning. Denne type av celle illustrerer muligheten med en celle av strømmingstypen hvor elektrolytt sirkuleres hurtig gjennom systemet slik at omrøring opprettholdes.

#### EKSEMPEL 1

Organosolvlignin ekstrahert ved fenol fra gran (bartre) (0,25 g) ble oppløst i vandig natriumhydroksyd (25 ml, 3 M) og innført i cellen vist i fig. 1 før denne tettes. Cellen hadde et romfang på ca. 35 ml og hadde en nikkelnettinganode med maskestørrelse 40 mesh med et nominelt overflateareal 18 cm<sup>2</sup>. Cellen ble oppvarmet til 170°C og elektrolysen ble fortsatt ved 70 mA i fire timer hvorunder det ble gjennomført 10<sup>3</sup> coulombs. Den nødvendige spenning var hele tiden mindre enn 5 V, vanligvis 1,8 til 2,0 V. Cellen ble så avkjølt, trykket avlastet og innholdet helt ut. Innholdet ble så surgjort til pH 2 med saltsyre. Den sure blanding ble utrustet med kloroform (3 x 70 ml) og kloroformlaget ble separert, nøytralisert med natriumkarbonat og tørket med natriumsulfat.

Filtrering og inndamping ga et lysebrunt halvfast produkt

(0,072 g, 28 vekt% utbytte), men ved anvendelse av et mer effektivt røreverk ble det oppnådd et 36 % utbytte. Analyse av dette produkt ved kromatografiske metoder viste at hovedproduktene var:

<u>Identifisering</u>	<u>Relativt utbytte mol%</u>
Vanillinsyre	19
4-hydroksybenzaldehyd	51
Vanillin	17
4-hydroksyacetofenon	9
Acetovanillon	4
(pluss to uidentifiserte produkter)	

Forsøket ble gjentatt under anvendelse av andre anode- og katodematerialer. Dette ble funnet å påvirke utbyttet idet alle andre betingelser var like, jfr. følgende:

<u>Anode</u>	<u>Katode</u>	<u>Utbytte (%)</u>
Kobber	Kobber	15-20
Nikkel	Kobber	17-20
Nikkel	Bly	20-36

#### **EKSEMPEL 2**

Fenolekstrahert granlignin (oppnådd fra Battelle) (0,30 g) ble oppløst i vandig natriumhydroksyd (60 ml, 3 M) og innført i cellen vist i fig. 2 før denne tettes. Cellen hadde et romfang på omtrent 80 ml og hadde en nikkelnettinganode med maskevidde 40 mesh med et nominelt overflateareal på omtrent 100 cm<sup>2</sup>. Katoden fremstilt av bly og anoden var anordnet i den ovennevnte sammenrullede konfigurasjon med separasjon av "teflon". Cellen ble oppvarmet til 170°C og elektrolyse ble gjennomført med 300 mA i tre timer hvorunder  $3 \times 10^3$  coulombs ble gjennomført.

Den nødvendige spenning var hele tiden mindre enn 5 V, vanligvis 1,8 til 2,0 V. Cellen ble så avkjølt, trykket avlastet og innholdet helt ut. Den resulterende oppløsning ble så surgjort til pH 2 med saltsyre. Den sure blanding ble rystet med kloroform (3 x 70 ml) og kloroformlaget ble fraskilt og tørket med natriumsulfat.

166802

14

Filtrering og inndamping ga et lysebrunt halvfast organosolvprodukt (0,102 g, 34 vekt%). Analyse av dette produkt ved kromatografering viste hovedproduktene tilsvarende 26 % utbytte basert på en ligninformel  $(C_{10}H_{13}O_4)_n$  var:

<u>Produkter</u>	<u>Relativt utbytte (%)</u>
Fenol	3
p(OH)benzaldehyd	42
Vanillinsyre	5
p(OH)acetofenon	12
Vanillin	28
Acetovanillon	5
Syringaldehyd	4

#### **EKSEMPEL 3**

Fenolekstrahert halmlignin (oppnådd fra Battelle) (0,260 g) ble elektrolysert og opparbeidet ved å følge prosedyren beskrevet i foregående eksempel 2. Det ble oppnådd en rå lysorange blanding (0,073 g, 28 vekt%) og analysert ved kromatografering til å vise at hovedproduktene var:

<u>Produkter</u>	<u>Relativt utbytte (%)</u>
Fenol	4
p(OH)benzosyre	4
p(OH)benzaldehyd	39
Vanillinsyre	9
p(OH)acetofenon	9
Vanillin	21
Syringinsyre	2
Acetovanillon	3
Syringaldehyd	9

#### **EKSEMPEL 4**

Organosolvgranlignin (0,40 g) ble elektrolysert ved å følge prosedyren i eksempel 2, men med en nikkelanode og nikkelskatode. Det ble oppnådd et gult halvfast råmateriale (0,050 g, 13 vekt%). Kromatografisk analyse av materialet viste:

<u>Produkter</u>	<u>Relativt utbytte (%)</u>
Fenol	4
Vanillinsyre	spor
Acetovanillon	14
Vanillin	80
Syringaldehyd	spor

tilsvarende omtrent 14 % totalt utbytte.

#### EKSEMPEL 5

Organosolvsukkerrørlignin (0,100 g) ble elektrolysert under anvendelse av prosedyren beskrevet i eksempel 2. Det ble oppnådd et lysorange faststoff (0,028 g, 28 vekt%). Analyse av dette ved kromatografering viste følgende produktfordeling:

<u>Produkt</u>	<u>Relativt utbytte (%)</u>
Fenol	37
p(OH)benzosyre	8
Vanillinsyre	4
Syringinsyre	spor
p(OH)benzaldehyd	7
Vanillin	9
p(OH)acetofenon	8
Acetovanillon	6
Syringaldehyd	5

tilsvarende 26 % totalt utbytte.

#### EKSEMPEL 6

Kraftaspetrelignin (0,40 g) ble elektrolysert under anvendelse av prosedyren i eksempel 2, men med en nikkelanode og en nikkelkatode. Det ble oppnådd et lysorange fast material (0,040 g, 10 vekt%) som ved kromatografisk analyse viste følgende produktfordeling:

<u>Produkt</u>	<u>Relativt utbytte (%)</u>
Syringinsyre	spor
p(OH)benzosyre	spor
Vanillin	49
Acetovanillon	12
Syringaldehyd	40

166802

16

**Litteraturhenvisninger:**

1. V.D. Davydov et al. "Tezisy Dokl. Vses. Konf. Khim. Ispolz Lignina" 6. 1975 (pub. 1976), sidene 122-125 (USSR).
2. E.I. Kovalenko et al. "Tr. Novocherk Politeckh Inst", 320 69-73.
3. E.I. Kovalenko et al. "Zh. Prikl. Khim" 50 (8) 1741-1744 (1977).
4. L.V. Bronov et al. "Khim Drev" (1) 40-44 (1976).

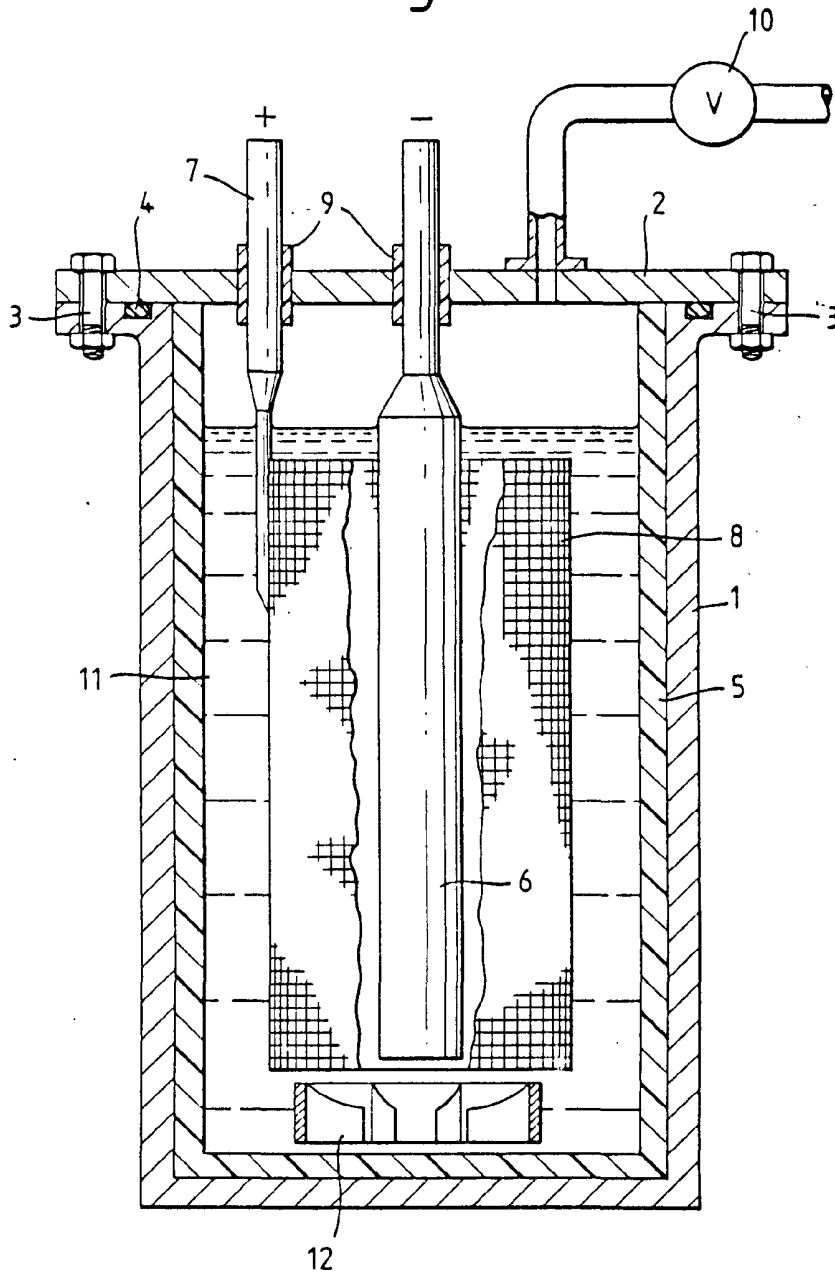
**PATENTKRAV:**

1. Fremgangsmåte for elektrokjemisk spaltning av lignin med større utbytte enn 6 %, karakterisert ved at en elektrisk strøm føres gjennom en vandig alkalisk oppløsning av ligninet ved en temperatur over 100°C mens blanding av oppløsningen opprettholdes.
2. Fremgangsmåte som angitt i krav 1, karakterisert ved at det som alkali anvendes et alkalimetallhydroksyd.
3. Fremgangsmåte som angitt i krav 2, karakterisert ved at konsentrasjonen av alkali er 2,5 til 3,5 M.
4. Fremgangsmåte som angitt i krav 1, karakterisert ved at temperaturen holdes ved 170 til 190°C.
5. Fremgangsmåte som angitt i krav 1, karakterisert ved at strømtettheten er 0,2 til 10 mAcm<sup>-2</sup>, foretrukket 3 til 5 mAcm<sup>-2</sup>.

6. Fremgangsmåte som angitt i krav 1,  
k a r a k t e r i s e r t v e d at katoden velges fra gruppen bestående av nikkel, kobber, glassaktig karbon og bly, og at anoden velges fra gruppen bestående av kobber, glassaktig karbon og nikkel.
7. Fremgangsmåte som angitt i krav 6,  
k a r a k t e r i s e r t v e d at både katoden og anoden er fremstilt av nikkel.
8. Fremgangsmåte som angitt i krav 1,  
k a r a k t e r i s e r t v e d at ligninet underkastes forhydrolyse før gjennomføringen av den elektriske strøm.
9. Fremgangsmåte som angitt i krav 8,  
k a r a k t e r i s e r t v e d at forhydrolysen gjennomføres ved temperaturer over 100°C under anvendelse av et vandig alkalimetallhydroksyd, foretrukket ved 170 til 180°C.
10. Anvendelse av fremgangsmåte som angitt i krav 1, for spaltning av lignin fra gran eller halm, eller for spaltning av organosolv-lignin, sukkerlignin, aspetrelignin eller hårdlignin eller lignin avledet fra vanlig trecellulosekoking.

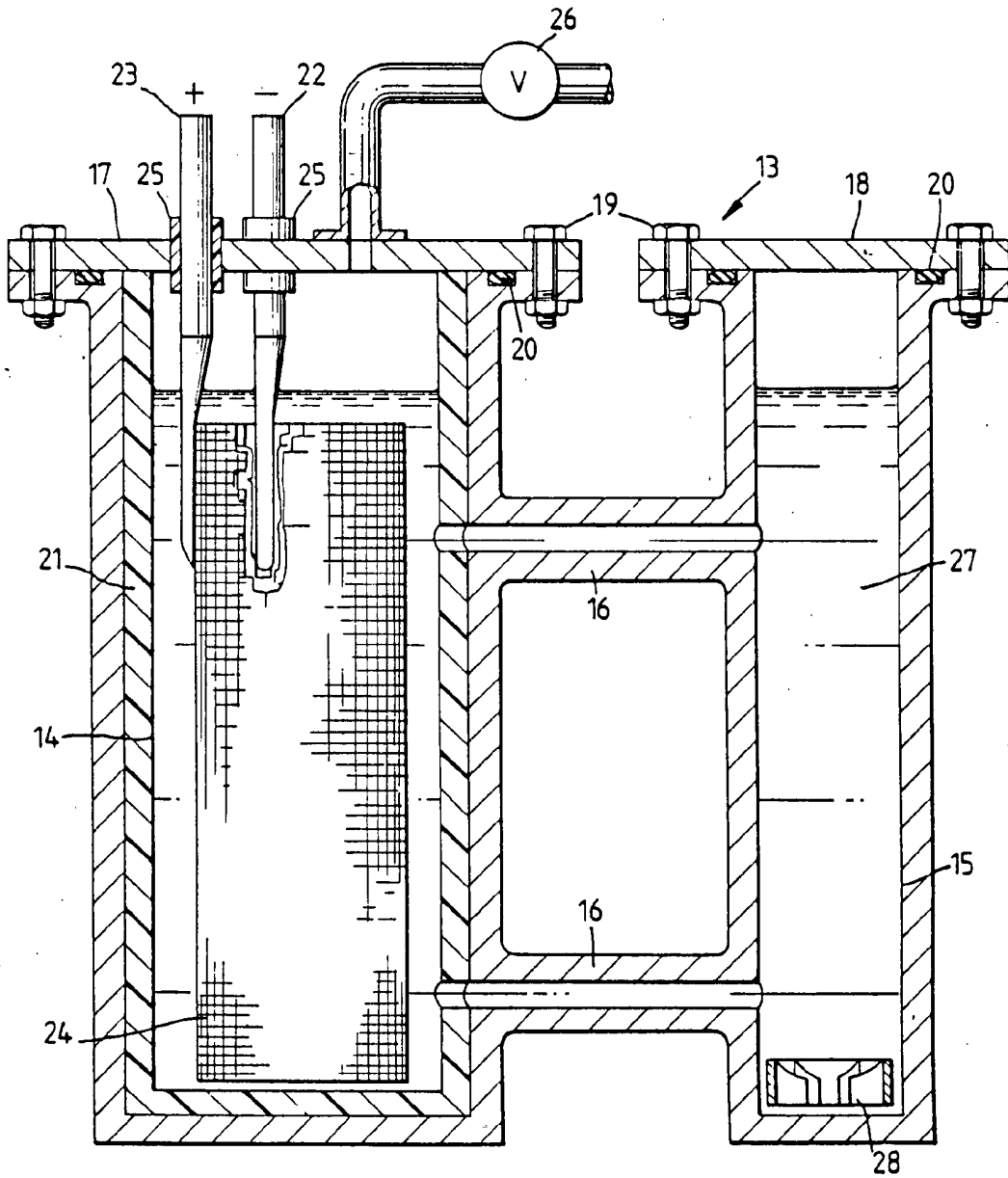
166802

Fig. 1.



166802

Fig. 2.



166802

*Fig. 3.*

