

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(19) ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLUVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **08.02.2002**
(32) Datum podání prioritní přihlášky: **28.02.2001**
(31) Číslo prioritní přihlášky: **2001/10109502**
(33) Země priority: **DE**
(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **15.09.2004**
(Věstník č. 9/2004)
(86) PCT číslo: **PCT/EP2002/001359**
(87) PCT číslo zveřejnění: **WO 2002/075042**

(21) Číslo dokumentu:

2003-2261

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.⁷ :
D 21 C 3/22
C 08 B 37/14

(71) Přihlašovatel:

RHODIA ACETOW GMBH, Freiburg, DE

(72) Původce:

Kettenbach Gerhard, Grenzach-Wyhlen, DE
Stein Armin, Kenzingen, DE

(74) Zástupce:

Hakr Eduard Ing., Přístavní 24, Praha 7, 17000

(54) Název přihlášky vynálezu:

**Způsob oddělování hemicelulóz z biomasy
obsahující hemicelulózy, jakož i biomasa a
hemicelulóza získaná tímto způsobem**

(57) Anotace:

Při způsobu oddělování hemicelulózy extrahují z hemicelulózy obsahující biomasy komplexní sloučeninou ve vodném roztoku za tvorby rozpustného komplexu hemicelulóz, přičemž se jako komplexní sloučenina použije koordinační sloučenina z přechodového kovu a z jednofunkčního nebo vícefunkčního, dusík obsahujícího a/nebo kyslík obsahujícího ligandu a zkomplexované hemicelulózy se oddělí z biomasy.

CZ 2003 - 2261 A3

181686/hk

Způsob oddělování hemicelulóz z biomasy obsahující hemicelulózy, jakož i biomasa a hemicelulóza získaná tímto způsobem

Oblast techniky

Vynález se týká způsobu oddělování hemicelulóz z biomasy obsahující hemicelulózy, jakož i biomasy a hemicelulózy získané tímto způsobem.

Dosavadní stav techniky

U buničin se rozlišuje mezi papírovou buničinou, která může vedle hlavní složky, α -celulózy, obsahovat až 25 % hemicelulózy, a hodnotnější chemickou buničinou s podílem α -celulózy více než 90 %, jejíž podíl hemicelulózy by neměl překročit několik procent. Je známo, že chemická buničina představuje jeden z nejdůležitějších nákladových faktorů při výrobě acetátu celulózy, materiálu filter-tow a jiných velmi hodnotných celulóзовých výrobků. Na chemickou buničinu, která slouží jako výchozí látka pro výrobu těchto celulóзовých výrobků se kladou nejvyšší kvalitativní nároky. Zejména když se počítá s následnou acetylací, má ležet obsah α -celulózy zpravidla nad 96 %. Tyto vysoce cenné typy chemické buničiny, s tržním podílem na celosvětové výrobě menším než 2 % z celosvětové výroby buničiny, nabízí jen několik dodavatelů.

K výrobě takových chemických buničin ze dřeva nebo srovnatelné biomasy je vedle odstranění ligninu nutné i co největší oddělení hemicelulóz, protože dřevo představuje směsný materiál s podstatnými podíly celulózy, ligninu a hemicelulóz.

V rámci stavu techniky byly vyvinuty četné způsoby k chemickému odbourání a odstranění hemicelulóz z biomasy obsahující hemicelulózy. Klasický způsob k odstranění hemicelulóz používá hydrolytický rozkladný proces. Přitom se dá zpracováváný materiál podrobit hydrolytickému rozkladu například uvedením ve styk s přehřátou vodní párou za zvýšeného tlaku. Odbourání hemicelulóz, kterého se přitom dosahuje, ale není selektivní, přičemž navíc dochází k podstatnému odbourávání samotné celulózy.

Další možnost spočívá v hydrolýze za kyselých podmínek. I podle tohoto způsobu rozkladu se neodbourávají hemicelulózy dostatečně selektivně. Pozoruje se výrazný pokles viskozity, což je způsobeno podstatným odbouráváním celulózy. Částečně nastává toto odbourávání celulózy již se zhoršením stupně bělosti. U buničin zpracovaných párou nebo kyselinou se dá dosáhnout zlepšení následnou extrakcí alkalickými médii. Tím se dají dosáhnout o něco vyšší obsahy α -celulózy. Ale i s tímto následným zpracováním se nedaří odstranit hemicelulózy dostatečně selektivně. Je překvapující, že se tento klasický způsob rozkladu hemicelulóz kyselinami a zásadami ukazuje jako plně nepoužitelný. Důvodem je pravděpodobně i to, že ve vysoce výtěžných papírových buničinách se hemicelulózy z částí opět vysrážejí na celulózová vlákna. V těchto formách se hemicelulózy zřejmě hydrolyticky rozkládají hůře, než v původním surovém dřevě.

Další známá možnost k oddělování hemicelulóz z biomasy obsahující hemicelulózy spočívá v tom, že se hemicelulózy selektivně odbourají vhodným oxidačním nebo redukčním zpracováním a tím se převedou na rozpustnou a tudíž extrahovatelnou formu. Chemické reakce, které přitom probíhají,

se podobají těm, které se také používají při zúšlechťování buničiny. Přitom se typicky používají oxidační prostředky, jako nitrát močoviny, H_2O_2 a perkarbamid ve vodném roztoku, částečně za alkalických nebo kyselých podmínek nebo redukční prostředky, jako například $Na[BH_4]$ ve vodě nebo methanolu. Oxidačním odbouráním, například s perkarbamidem, je sice principiálně možné odbourat hemicelulózy v papírenské buničině, ale oblast kvalitativně vysoce hodnotných chemických buničin s obsahy α -celulózy nad 96 % se nedá dosáhnout bez citelného odbourání DP celulózy. I podle tohoto způsobu se tedy nedá dosáhnout dostatečně selektivního odbourávání hemicelulóz, aniž by docházelo současně k odbourávání celulózy.

Proto vychází způsoby podle stavu techniky buď z drahých surovin, zejména z hrubých částeczek ze surové bavlny, nebo vyžadují nákladné vedení způsobu, přičemž dochází zpravidla k více nebo méně silnému poškození buničiny, která se projevuje v snížení stupně polymerace (hodnoty DP), ztrátě přístupnosti nebo reaktivity a v nežádoucím zbarvení, kupříkladu při následující acetylaci. US-A-5 876 779 se zabývá způsobem výroby extraktu z obilí obsahujícího celulózu. Přitom se vlákna rostlin extrahují roztokem hydroxidu sodného. Obdržená směs se okyselí, aby se vysrážela první frakce hemicelulózy. Druhá frakce hemicelulózy se vysráží z obdrženého filtrátu přidáním ethanolu. Zmíněný extrakt je v podstatě v alkáliích rozpustný komplex směsi hemicelulóz.

Vzhledem k výše uvedenému je úkolem vynálezu získat způsob oddělování hemicelulóz z biomasy obsahující hemicelulózy, který nemá nevýhody výše popsaných způsobů a umožňuje jednoduché a šetrné získávání hodnotných buničin. Zejména má způsob umožňovat selektivní oddělování hemicelulóz z biomasy obsahující

celulózu, aniž nastane podstatné odbourání celulózy. Způsob má mimoto pracovat hospodárně, tj. příznivě z hlediska nákladů a nevytvářet žádné nebo jen málo emisí zatěžujících životní prostředí.

Podstata vynálezu

Tento úkol se podle vynálezu řeší způsobem oddělování hemicelulóz z biomasy obsahující hemicelulózy s následujícími kroky:

- a) extrahováním hemicelulóz z biomasy obsahující hemicelulózy působením komplexní sloučeniny ve vodném roztoku za tvorby rozpustného komplexu hemicelulóz, přičemž se jako komplexní sloučenina v kroku a) použije koordinační sloučenina z přechodového kovu a jednofunkčního nebo vícefunkčního dusík obsahujícího anebo kyslík obsahujícího ligandu a
- b) oddělováním komplexovaných hemicelulóz z biomasy.

Způsob podle vynálezu se podle toho vztahuje na výrobu cenných buničin s podílem α -celulózy více než 96 % a s velmi nízkým podílem hemicelulóz. Umožňuje tedy ve formě extrakce vysoce selektivní oddělení hemicelulóz z biomasy obsahující hemicelulózy za mírných podmínek, přičemž nedochází k žádnému za zmínku stojícímu odbourávání celulózy.

Biomasa, použitelná u způsobu podle vynálezu jako výchozí materiál, nepodléhá v rámci vynálezu žádnému omezení. Příklady výhodných surových buničin jsou sulfát z jehličnatého dřeva,

sulfit ze smrkového dřeva, sulfit z bukového dřeva a sulfát z eukalyptového dřeva. Například surová buničina představuje zvláště vhodnou výchozí látku pro způsob a dá se zúšlechtit na velmi hodnotnou chemickou buničinu. Přednost se dává surovým buničinám, které byly získány odstraněním ligninu z lignocelulózu obsahující biomasy, zejména ze dřeva. Biomasa se s výhodou používá v rozmělněné formě, zejména v mleté formě.

Podle kroku a) způsobu podle vynálezu se použije komplexní sloučenina ve vodném roztoku, která tvoří rozpustné komplexy s hemicelulózami a ta se z biomasy uvolní rozpuštěním. Použijí se koordinační sloučeniny s přechodového kovu a z jednofunkčního nebo vícefunkčního dusík obsahujícího anebo kyslík obsahujícího ligandu. Zvláště výhodné přechodové kovy jsou nikl, měď, kadmium, kobalt, paladium anebo zinek. Jako ligandy jsou zvláště výhodné vícefunkční dusík obsahující ligandy, zejména tris(2-aminoethyl)amin, ethylendiamin anebo diethylentriamin. Podle zvláště výhodného způsobu provedení se jako komplexní sloučenina použije $[\text{Ni}(\text{tris}(2\text{-aminoethyl})\text{amin})(\text{OH})_2]$, který je dále nazýván "nitren", přičemž "tren" znamená ligand tris(2-aminoethyl)amin.

Koncentrace komplexní sloučeniny ve vodném roztoku leží s výhodou v oblasti od 0,1 do 10, s výhodou od 1 do 3 hmotn. %. Jestliže je hodnota nižší než 0,1 hmotn. %, nedají se již vytvořit žádné rozpustné komplexy hemicelulózy. Při překročení koncentrace komplexní sloučeniny ve vodném roztoku 10 hmotn. % může již docházet k pozorovatelnému rozpouštění celulózy, což je nežádoucí.

Extrakce se může provést jednostupňově nebo vícestupňově, přičemž se s výhodou pracuje v protiproudu. Teplota při extrakci je s výhodou v oblasti 0 °C až 90 °C, výhodněji v oblasti 10 °C

až 80 °C a zejména v oblasti 20 °C až 40 °C. Extrahuje se 5 minut až 16 hodin, zejména 15 minut až 2 hodiny. Poměr použitý při extrakci činí ve výhodném provedení 1:3 až 1:30, zejména 1:5 až 1:20, přičemž se v rámci vynálezu pod "poměrem" rozumí poměr biomasy obsahující hemicelulózy (v kg) k vodnému roztoku komplexní sloučeniny (v litrech). Hodnota pH je při extrakci s výhodou 10 až 14, zejména 13 až 14.

Reakcí s komplexní sloučeninou zkomplexované hemicelulózy vyskytující se v roztoku se následně v kroku b) oddělují ze zbylé, tímto způsobem modifikované biomasy. Oddělení se provede s výhodou filtračními lisami. K očištění vylisované tímto způsobem modifikované biomasy od ulpívajících zbytků zkomplexovaných hemicelulóz se biomasa za tím účelem podrobí jednomu nebo více krokům vymývání. S výhodou se vymývá vodou anebo vodným roztokem zředěné kyseliny, jako je kyselina octová, nebo látkou, která tvoří komplexy s přechodovým kovem, jako je tris(2-aminoethyl)amin anebo ethanolamin, NaOH nebo amoniak. Jako zvláště výhodné se ukázalo být vymývání vodným roztokem amoniaku s koncentrací 0,5 až 3 %, zejména 1 %. K dosažení ještě účinnějšího čištění tímto způsobem modifikované biomasy se může provádět krok vymývání také ve formě Soxhletovy extrakce, například s 0,5% až 3% kyselinou octovou. Takto získaná buničina se může bezprostředně použít nebo se může dále zpracovávat běžným způsobem, například derivatizací.

Z odděleného roztoku zkomplexovaných hemicelulóz se mohou snížením hodnot pH pod 10, zejména na 5 až 3 vysrážet hemicelulózy. Poklesem hodnoty pH se stanou vytvořené olátové komplexy nestabilní, takže dojde k vysrážení hemicelulóz. Hemicelulózy se mohou po vysrážení, např. filtrací, izolovat a popřípadě následně jednou nebo vícekrát promýt.

Předmětem vynálezu je také tímto způsobem modifikovaná biomasa získaná oddělením hemicelulóz, která se vyznačuje nízkým zbytkovým obsahem hemicelulóz. Zvláště výhodně vykazuje takto získaná modifikovaná biomasa zbytkový obsah hemicelulóz menší než 8 %, zejména menší než 4 %.

Předmětný vynález se dále týká také hemicelulóz získaných způsobem podle vynálezu, například xylanu nebo galaktomannanu. Zvláště zajímavý produkt, který, který vzniká při izolaci hemicelulóz, představuje xylan. Polymerní xylan je zvláště žádoucí ve farmaceutickém odvětví. Xylan se používá jako surovina k výrobě polysulfátu xylanu (pentosanpolysulfát). Polysulfát xylanu má rozmanité spektrum účinků, které je srovnatelné se spektrem účinků heparinu. Stále stoupající takových účinných látek se nedá krýt přírodním heparinem, takže se trvale hledají náhradní látky. Polysulfát xylanu nachází použití například jako prostředek proti trombóze, antikoagulans, k poklesu hodnot tuků v krvi, proti arthrose, jako stimulans imunity (proti AIDS, proti nádorům) a v dalších farmaceutikách s rozsáhlým spektrem indikací pro použití (např. TAVAN-SP 54®, Fibrezim®, Thrombocid®, Klismacort®, Tacholiquin®, CARTOPHEN VET®, Elmiron® a jiné). Ukazuje se tudíž, že hemicelulózy izolovatelné podle vynálezu jsou velmi zajímavé pro průmyslové použití.

Další zohlednitelný faktor po ukončení kroku způsobu b) je zbytkový obsah přechodových kovů, jako například niklu, který se dostane komplexní sloučeninou do tímto způsobem modifikované biomasy a hemicelulóz. Když leží obsah přechodového kovu ve výrobcích z tohoto způsobu příliš vysoko pro požadované další zpracování, je možné ho snížit vymytím anebo jinými kroky úpravy na požadovanou míru. V jednotlivých případech může být výhodné, když biomasa modifikovaná způsobem podle vynálezu vykazuje obsah příslušného přechodového kovu menší než 100 mg/kg (ppm), zejména

méně než 10 mg/kg (ppm), čehož se dá dosáhnout odpovídajícím vymýváním.

Celkem vede pozorování hospodárnosti způsobu podle vynálezu k velmi pozitivním výsledkům. Hospodárnost je dána tím, že se dají hemicelulózy, které jsou v roztoku ve formě komplexů, bez velkého nákladu oddělit jednoduchými kroky způsobu. Z hospodářského hlediska je výhodou zvláště to, když se oddělované hemicelulózy vyskytují zejména ve formě xylanů a mannanů a tak představují cenný vedlejší produkt. Zvláště účinným je tudíž způsob pro takové papírové buničiny, které mají vysoký podíl xylanu, jako například eukalyptové buničiny (Cellbi von Bacell).

K dalšímu zlepšení hospodárnosti se dají v případě potřeby použít technologie, jako je opětovné stlačení par nebo membránové oddělování, k opětovnému získávání resp. zakoncentrovávání použité komplexní sloučeniny v roztoku, takže se dá opět použít extrakční prostředek a je možné hospodárné provádění v okruhu. Zle vyjít z cenově výhodných surovin, jako je například papírová buničina. Způsob vede k cenné chemické buničině, u které nedošlo k snížení DP hydrolytickým nebo oxidačním štěpením.

Je možná i kombinace způsobu podle vynálezu se známými způsoby. Tak se dá zkombinovat známý delignifikační způsob se způsobem podle vynálezu s výhodou na hospodářsky zajímavý celkový způsob. Takto se dá zpracovat velmi cenově přístupná vysoce výtěžná buničina v prvním stupni delignifikací (například zpracováním smrkového dřeva ethanolaminem), načež se bezprostředně napojí jako druhý stupeň způsob podle vynálezu. Z kombinace obou způsobů vyplývá energetická úspora, protože se dají vyloučit přídatné mezikroky k čištění nebo sušení. Dále může odpadnout

obvykle používaná změna pH k rozkladu hemicelulóz. Znamená to vyloučení ztrát na výtěžnosti a menší odbourávání celulózy, čehož se dá dosáhnout kombinací obou způsobů.

Přehled obrázků na výkrese

Vynález bude blíže osvětlen pomocí přiložených obrázků, přičemž se vynález neomezuje jen na vysvětlené formy provedení. V rámci vysvětlení vynálezu budou odborníkovi v oboru zřejmá i další možná provedení. Jednotlivé obr. znázorňují následující:

- obr. 1 chemický vzorec komplexní sloučeniny podle vynálezu k extrakci hemicelulóz z biomasy, jakož i reakci její tvorby a přeměny podle vynálezu;
- obr. 2 schematické znázornění výhodné formy provedení způsobu podle vynálezu;
- obr. 3 diagram zbytkových obsahů niklu v buničině resp. acetátu celulózy po různých krocích vymývání resp. způsobu a
- obr. 4 diagram zbytkových obsahů niklu v xylanu po různých stupních vymývání.

Příklady provedení vynálezu

Na obr. 1 je příklad komplexní sloučeniny k extrakci hemicelulóz z biomasy obsahující hemicelulózu po způsobovém kroku a) podle vynálezu. Přitom se jedná o koordinační sloučeninu z přechodového kovu a z vícefunkčního dusík obsahujícího ligandu, přičemž přechodovým kovem je nikl. Vícefunkční, dusík obsahující ligand je podle tohoto příkladu tris-(2-aminoethyl)amin a získá se jako komplex reakcí hydroxidu niklu II s tris-(2-aminoethyl)aminem v poměru 1:1. Reakce (1) znázorňuje tvorbu $[\text{Ni}(\text{tris}(2\text{-aminoethyl})\text{amin})\text{OH}_2]$ ("nitrenu"). Jedná se o tmavomodrý roztok s hodnotou pH 13 až 14. Komplex tvoří relativně stabilní olátové komplexy s dioly, jako jsou například cukrové alkoholy. Na příkladu xylanu je znázorněna tvorba komplexu nitrenu s hemicelulózami v reakci (2).

Na základě komplexotvorných vlastností je nitren schopen rozpouštět polysacharidy. K tomu potřebná koncentrace nitrenu závisí na struktuře, tj. mimo jiné na stavebních jednotkách cukru, vazbách, délce řetězce a molekulární hmotnosti polysacharidů. Koncentrace komplexní sloučeniny ve vodném roztoku s výhodou leží v oblasti asi 0,1 až 10 hmotn. %.

Obr. 2 znázorňuje zjednodušené schéma výhodného provedení způsobu podle vynálezu. Podle kroku a) se zde extrahovaná buničina s komplexní sloučeninou $[\text{Ni}(\text{tren})(\text{OH})_2]$ zředí na zředěný vodný 1% až 4% roztok a určitou dobu se intenzivně promíchává. Podle kroku b) se odfiltruje a promyje 0,4% roztokem louhu sodného a potom vodou. Extrahovaná, tímto způsobem modifikovaná buničina se může následně popřípadě po sušení, například za derivatizace, dále zpracovat. Modrý filtrát se zředí trochou kyseliny, čímž se hodnota pH změní z 13 na 10. Tím vypadnou hemicelulózy, které se mohou oddělit jednoduchým způsobem. Přidáním NaOH a tím zvednutím hodnoty pH z 10 na pH 13 se regeneruje extrakční prostředek a může se vést v okruhu zpět.

Popsaná regulace pH se dá provést také přes iontoměnič. Tak se dá například zamezit tomu, že se v extrakčním okruhu zvyšuje koncentrace solí, které zhoršují vlastnosti extrakčního prostředku. Vymývací louhy, které se vyskytují při čištění buničiny, se dají zakoncentrovat v odparce a vracet zpět do okruhu. Spotřebními chemikáliemi v této variantě podle vynálezu jsou tak louh sodný, kyseliny, popřípadě iontoměniče, přičemž se celkem používají v značně menší míře než jak je tomu u známých alkalických extrakčních způsobů.

Obr. 3 znázorňuje pomocí diagramu zbytkové obsahy niklu v buničině resp. acetátu celulózy po různých stupních vymývání či úpravy. Podle vynálezu se ukázalo, že může být výhodou odpovídajícím způsobem snížit zbytkový obsah přechodového kovu z použité komplexní sloučeniny. Tak je možné pomocí odpovídajícího vymývání, např. vodou, odstranit z buničiny zbytky nitrenu. Dalším vymýváním zředěnou kyselinou, jako je kyselina octová, se může významně snížit zbylý obsah přechodového kovu. Tak je možno vylisováním filtračního koláče z vlhké buničiny s cca 40 hmotn. % pevného podílu a obsahem 0,37 g Ni/kg po Soxhletově extrakci 1% kyselinou octovou výrazně snížit obsah niklu na 0,029 g Ni/kg filtračního koláče.

Navíc se dá provést také protiproudé vymývání, aby se zvýšila účinnost u vymývání.

V potaz přichází i přidání vhodných vytěšňovacích ligandů, jako je roztok amoniaku nebo zředěného louhu sodného, do vymývání, které uvolňují komplexní sloučeninu a polysacharid z olátového komplexu.

Další možností jak snížit obsah přechodového kovu spočívá v tom, že se provede záměna rozpouštědla. Například byla buničina s 0,37 g Ni/kg filtračního koláče po záměně rozpouštědla v ledové kyselině octové podrobena acetylaci a zmýdelnění na 2,5-acetát celulózy. Získaný acetát celulózy měl zbytkový obsah niklu je 23 mg/kg (ppm).

Pro použití jako materiál filter-tow je výhodné obsah přechodového kovu snížit na méně než 10 mg/kg (ppm). Toho se dá dosáhnout například novým vysrážením acetátu celulózy, přičemž se dají dosáhnout zbytkové obsahy menší než 1 mg/kg (ppm).

Jednotlivé stupně zpracování s příslušnými zbytkovými obsahy vyplývají z obr. 3.

Na obr. 4 se znázorňuje, že i co se týče oddělených hemicelulóz, existuje možnost v žádoucí míře snížit obsah niklu odpovídající následnou úpravou. To se provádí účelně tehdy, když se požaduje odpovídajícím způsobem komerčně využitelná kvalita, například xylanu. Přitom má výrazný pozitivní účinek vymývání zásaditými vypuzovacími ligandy. Účinnost odstraňování niklu, například z xylanu, stoupá vždy pro 1% roztok v pořadí ethanolamin < NaOH < amoniak < tris-(2-aminoethyl)amin. Následná úprava sraženiny xylanu obsahující nikl s přebytkem nitrenu je přitom podle očekávání neúčinnější. Existuje také možnost provést úpravu 1% roztokem amoniaku, což je zvláště výhodné, protože amoniak na základě své těkavosti může být lehce vypuzen a oddělen z silně alkalického roztoku nitrenu.

Výhody spojené s vynálezem jsou rozmanité: Způsob podle vynálezu vykazuje co se týče kvantitativních a kvalitativních rámcových podmínek oproti úvodem popsanému způsobu dle stavu

techniky překvapující pružnost. Jako výchozí materiál se dá použít řada buničin, které za odstraňování hemicelulóz umožňují jednoduchý přístup k chemickým buničinám. Lze vycházet z cenově přístupných surovin, jako je například papírová buničina. Papírová buničina vede k vysoce hodnotné chemické buničině, u které celulóza nebyla podrobena snížení DP hydrolytickým nebo oxidačním štěpením. V důsledku toho se jednoduchým způsobem umožňuje dostatečně selektivní a účinné odstranění hemicelulózy bez poškození α -celulózy. Tak se dá zušlechtit papírová buničina (obsah α -celulózy typicky kolem 81 %) bez poškození buničiny (žádné odbourávání celulózy) na chemickou buničinu s obsahem α -celulózy nad 96 %. Kromě toho je zvýšena přístupnost a tím reaktivita buničiny oproti buničinám vyrobeným známým způsobem..

Tak mohou být vysoce vyčištěné chemické celulózy použity pro speciální použití, například jako náhrada líntrů, tj. hrubých částeczek ze surové bavlny, nebo pro deriváty, které vyžadují zvláště vysoký stupeň polymerace a obsah α -celulózy, jako jsou například estery celulózy, ethery celulózy, nitráty celulózy atd. Podle vynálezu může také nastat zušlechtění surových líntrů na líntrou buničinu, což je zajímavé zejména z hospodářského hlediska.

Podstatnou výhodu způsobu podle vynálezu je nutno spatřovat zejména v tom, že vedle jednoduchého provedení v několika krocích při pokojové teplotě nebo také za chlazení může být extrakční prostředek znovu použit například za použití opětného stlačení par nebo membránového dělení, takže je možné hospodárné vedení v okruhu. Zpětným získáním komplexní sloučeniny se dá nastavit ztráta na jeden cyklus procesu na méně než 2 %, takže zůstanou náklady na chemikálie nízké. Tím se umožní použití způsobu podle vynálezu ve velkopřmyslovém měřítku.

Hemicelulózy, například ve formě xylanů a galaktomannanů se nechají izolovat po oddělení roztoku obsahujícího zkomplexované hemicelulózy od extrahované, způsobem modifikované biomasy v vysrážením téměř kvantitativně v polymerní formě a tak dále zpracovat na hotové výrobky a komerčně využít. Hemicelulózy představují cenné vedlejší produkty způsobu podle vynálezu a jsou například velmi žádané ve farmaceutické oblasti.

Dále je možné snížit obsah přechodového kovu v získávaných produktech způsobu, pokud je to nutné odpovídajícími úpravami, jako jsou kroky vymývání a úpravy, na požadovanou míru, takže při dalším zpracování v tomto smyslu nevznikají žádné problémy.

Popsaný způsob se kromě toho hodí ke kombinaci s jinými známými způsoby, jako k oddělování hemicelulóz z dřeva zbaveného ligninu extrakcí ethanolinem, a může tedy být zvláště výhodně spojen s těmito způsoby. Tím se dají uspořít kroky způsobu, protože je možné bezprostřední další zpracování. Díky vysoké účinnosti, malému vynaložení energie a možnosti získat téměř zcela zpět použitou komplexní sloučeninu pracuje způsob podle vynálezu velmi hospodárně a současně ekologicky.

Níže bude vynález podrobně vysvětlen na příkladech, které nemají za účel vymezit rozsah vynálezu. Odborníkovi v oboru budou v rámci popisu vynálezu zřejmé další příklady provedení.

Níže uvedené číslo kappa (obsah ligninu) bylo stanoveno na základě stanovení podle Zellcheming Merkblatt IV/37/80. přitom se titruje 0,1 n roztokem manganistanu draselného (3,161 g/l). Při hydrataci na g buničiny spotřebované ml 0,1 n roztoku manganistanu draselného odpovídají číslu kappa (κ). Obsah ligninu v % buničiny se dá odhadnout z čísla kappa násobením 0,15.

Příklad 1

Složení výchozích buničin

Pro pokusy byly zvoleny jako výchozí látky papírové buničiny různých výrobců. Tyto buničiny se odlišují co se týče použitých surovin (druhů dřeva), jakož i způsobů rozkladu a bělení. Odpovídající data z analýz jsou shrnuta v tabulce 1 až 3.

Tabulka 1:

Charakterizace výchozích buničin

	Číslo kappa	Popel %	SiO ₂ %	DCM %	Viskozita Ml/g	R10 %	Stupeň bělosti* % ISO
Smrkový sulfit EFC	1,58	0,24	<0,01	0,24	795	86,15	87,5
Eukalyptový sulfát EFC	0,96	<0,01	<0,01	0,07	904	94,84	89,2

* měřeno na archu buničiny

DCM dichlormethanový extrakt

R10 10% extrakt s louhem sodným (viz DIN 54355)

ECF běleno bez elementárního chlóru

Tabulka 2

Relativní složení uhlohydrátů výchozích buničin

	Glukóza %	Mannosa %	Xylóza %	Zbytek %
Smrkový sulfit EFC	85,74	6,96	7,72	0
Eukalyptový sulfát EFC	80,57	0	18,65	0

Hodnoty jsou vždy střední hodnoty ze tří jednotlivých stanovení.

Tabulka 3
Obsahy kovů u výchozích buničin

	Ca (mg/kg)	Mg (mg/kg)	Mn (mg/kg)	Fe (mg/kg)	Cu (mg/kg)
Smrkový sulfit EFC	98	352	1,0	34,6	0,6
Eukalyptový sulfát	129	74	0,3	4,8	0,6
Eukalyptový sulfát (po vymytí vodou	136	49	0,3	4,9	1,1
Eukalyptový sulfát (po vymytí vodou, načechráný)	143	26	0,4	16,9	4,4

Zvolené buničiny představují tedy široký výběr typů papírové buničiny s rozdílnými obsahy α -celulóz (cca 80 až 89 %) za rozdílného složení hemicelulóz (xylan 4 až 19 %, mannan 0 až 7 %). Dále existují v důsledku způsobů výroby z části podstatné rozdíly, zejména ve struktuře listu a vlákna, ve zbytkovém obsahu ligninu (číslo kappa), jakož i v rozdělení hemicelulóz.

K výrobě chemické buničiny z papírové buničiny lze použít různé cesty. Patří k nim klasický rozklad hemicelulóz kyselinami a zásadami, jakož i oxidační nebo redukční odbourání hemicelulóz. Níže jsou některé možnosti popsány na základě srovnávacích příkladů:

Srovnávací příklad 1

Hydrolytický rozklad

K hydrolýze bez kyselých nebo zásaditých přísad bylo provedeno zpracování parou při 140 °C ($p = 3,6$ až $3,7$ baru) při dobách zpracování od 20 do 80 minut příkladně na eukalyptové buničině. Hodnota R18 (18% louh sodný), viz DIN 54355) se přitom změnila z 95 % na 91,5 % a viskozita, která je přímo proporcionální k DP, klesla z 920 na 370 ml/g. Srovnání s analýzami výstupní buničiny s cca 80% obsahem α -celulózy ukazuje, že za těchto podmínek nenastává žádný selektivní rozklad hemicelulóz, jakož i výrazný rozklad celulózy. Taková úprava typů buničiny za popsaných podmínek je tudíž mimořádně nevýhodná.

Srovnávací příklad 2

Rozklad za kyselých podmínek

Pokusy s kyselou hydrolýzou hemicelulózy se prováděly jak s kyselinou octovou, tak i se zředěnou kyselinou octovou (1%). Úprava trvala 20 až 120 minut při teplotách od 40 do 140 °C. I tímto způsobem rozkladu se neodbourávaly hemicelulózy dostatečně selektivně. Byl pozorován výrazný pokles viskozity, což bylo zapříčiněno výrazným odbouráním celulózy. Zčásti nastává toto odbourávání celulózy již se zhoršením stupně bělosti. Výsledky jsou znázorněny v tabulce 4.

Tabulka 4

Rozklad eukalyptového sulfátu z papírové buničiny za kyselých podmínek

Úprava	Teplota [°C]	Doba [min]	Výtěžek [%]	η [ml/g]	R18	Stupeň bělosti
Bez úpravy	-	-		920	95	91,7
1% kys. octová	140	20	98,6	430	92,5	88,6
1% kys. octová	140	40	94,3	340	91,3	86,9
1% kys. octová	140	80	95,9	280	90,0	85,1
Ledová kys. octová	80	40	99,9	875	93,4	91,8
Ledová kys. octová	140	40	93,7	260	85,3	86,7

Srovnávací příklad 3:

Alkalická extrakce po úpravě parou a kyselinou

Pomocí následně zařazené extrakce buničin upravených kyselinou se sice dosahují o něco vyšší obsahy α -celulózy poněkud nad 90 %, ale touto úpravou se také nepodaří odstranění hemicelulóz u žádného ze vzorků buničiny dostatečně selektivně nebo dokonce úplně.

Příklad 2

Jednostupňová extrakce eukalyptové buničiny

Vhodnost způsobu podle vynálezu k šetrnému oddělení hemicelulóz ze surových buničin byla prošetřována na příkladu extrakce eukalyptové buničiny nitrenem. Extrakce se prováděla 3% roztokem nitrenu při pokojové teplotě po různou dobu. Výsledky jsou uvedeny v tabulce 5.

Tabulka 5

Jednostupňová extrakce eukalyptové buničiny 3% roztokem nitrenu při pokojové teplotě

Doba úpravy	Obsah α -celulózy [%]
Žádná	80,57
30 min	92,11
16 h	92,80

Výsledky popsané v tabulce 5 ukazují zřetelně na to, že extrakcí nitrenem se dosáhne účinné oddělování hemicelulóz za výroby buničiny s vysokým obsahem α -celulózy. Dále se ukázalo, že u použité eukalyptové buničiny nepřináší prodloužení doby extrakce nad 30 minut žádné výhody. U prošetřovaných časů (30 min a 16 hodin) se nedá pozorovat prakticky žádná závislost dosaženého obsahu α -celulózy na době extrakce. Dosažené hodnoty kolísají v rámci chybovosti metody. Je ale třeba dbát na to, že při použití desek buničiny (nebo hrubě rozmělněné buničiny) bylo potřeba 1 až 2 hodin na rovnoměrné smočení a nabobtnání buničiny, takže se podle toho prodloužily extrakční doby.

Za uvedených podmínek nebylo změřitelné žádné odbourávání celulózy. Při bezprostředním srovnání byly po extrakci nitrenu naměřeny vyšší mezní viskozity než jak tomu bylo u neupravené buničiny. To je způsobeno především extrakcí hemicelulóz.

Příklad 3

Jednostupňová a dvoustupňová extrakce eukalyptové buničiny

Vedle jednostupňové extrakce nitrenu byla pro srovnávací účely provedena také dvoustupňová extrakce nitrenu za stejných podmínek jako v příkladu 2. Výsledky jsou uvedeny v tabulce 6.

Tabulka 6

Mezní viskozity eukalyptové buničiny s úpravou nitrenem a bez ní

Eukalyptová buničina	Viskozita (Cuen)* [ml/g]
Neupraveno	840
Jednostupňová extrakce nitrenem	905
Dvoustupňová extrakce nitrenem	970

*Cuen (viz DIN 54270)

Výše uvedené hodnoty viskozity ukazují, že při žádné z extrakcí nedochází k odbourávání celulózy.

Příklad 4

Dvoustupňová extrakce eukalyptové buničiny a smrkové sulfitové buničiny

K srovnávacím účelům byla vedle eukalyptové buničiny podrobena dvoustupňové extrakci 3% roztokem nitrenu při poměru 1:10 také smrková sulfitová buničina (Paskov). Výsledky jsou uvedeny v tabulce 7.

Tabulka 7

Dvoustupňová extrakce (poměr 1:10) 3% roztokem nitrenu

Buničina	Teplota	Počet extrakčních stupňů	Glukóza [%]	Xylóza [%]	Mannosa [%]
Eukalyptový sulfát	Neupraveno		80,57	18,65	0
Eukalyptový sulfát	0	2	94,81	5,07	0,12
Eukalyptový sulfát	25	2	96,13	3,76	0,11
Smrkový sulfit	Neupraveno		85,74	7,72	6,96
Smrkový sulfit	25	2	95,04	0,46	4,50

Výsledky se smrkovou sulfitovou buničinou ukazují, že nitren z papírové buničiny přednostně extrahuje xylan.

Takto rozpuštěné hemicelulózy byly téměř kvantitativně vysráženy z roztoku nitrenu poklesem hodnoty pH. Vysrážení začalo při pH 10 a bylo úplné při pH 4. V případě jednostupňové extrakce byl podle analýzy uhlohydrátů obdržen téměř čistý (cca 99 %) xylan. Po dvoustupňové extrakci obsahovala sraženina z extraktu cca 85 % xylanu a cca 15 % glukózy. Pozoruhodné bylo, že se tímto způsobem získaný xylan vyskytoval bez jinak obvyklého hnědavého zbarvení v polymerní formě.

Příklad 5

Bilance niklu na základě jednostupňové extrakce buničiny s následujícími kroky mytí.

Níže je znázorněna formou tabulky varianta způsobu podle vynálezu. Jako komplexní sloučenina byl použit nitren. Po extrakci bylo provedeno vylisování a promytí dvakrát vodou a jednou 0,5% kyselinou octovou.

Jednostupňová extrakce

Buničina C ₀			
Brutto	vlhkost	α -celulóza	Hemicelulózy (xylan)
87g	6,95 %	65,2 g	15,0 g

Roztok nitrenu		
Roztok celkem	Změřený nitren	Změřený Ni
869 g	2,73 %	6,69 g/l
	23,7 g	5,8 g

Celkové použité množství		
Směs	Nitren	Ni
956 g	23,7	5,8 g

Filtroční koláč C ₁		
naváženo	Naměřený Ni	Ni celkem
174,4 g	9,68 g/kg	1,67 g
18,00 %		28,80 %

Extrakt E ₁			
naváženo	ztráta	Naměřený Ni	Ni celkem
761 g	22,6 g	4,95 g/l	3,88 g
79,60 %	2,40 %		66,90 %

Rozdíl = -0,25 g Ni = -4,3 % použitého množství Ni

1. vymývání (H ₂ O)						
Celkové použité množství		Odpovídá 96,9 % odlisované vlákniny z extr. = 1,62 g Ni (odběr vzorku = 0,05 g ztráta Ni				
Směs	Filtrační koláč C ₁		Voda			
1000,1 g	167,1 g		833 g			
Filtrační koláč C ₂		Filtrát W ₁				
Navážka	Ni změřený	Ni celkem	Navážka	Ztráta	Ni změřený	Ni celkem
155,2 g	4,34 g/kg	0,67 g	837,6 g	7,3 g	0,51 g/l	0,43 g
[15,5 %]		11,60 %	[83,7 %]	[0,7 %]		7,40 %

Rozdíl = -0,52 g Ni = - 8,6 % celkového použitého množství Ni

2. vymývání (H₂O)

Celkem		
Navážka	Filtrační koláč C ₂	Voda
894,5 g	149,5 g	745 g

Odpovídá 96,4 % odlisované vlákniny z 1. vymývání = 0,65 g Ni (odběr vzorku = 0,02 g ztráta Ni [93,4 % buničiny Co

Filtrační koláč C ₂		
Navážka	Ni změřený	Ni celkem
147,9 g	2,49 g/kg	0,37 g
[16,6 %]		6,40 %

Filtrát W ₂			
Navážka	Ztráta	Ni změřený	Ni celkem
741,9 g	4,77,3 g	0,32 g/l	0,24 g
[82,9 %]	[0,5 %]		4,15 %

3. vymývání (0,5% kyselina octová)						
Celkem			Odpovídá 95,8 % odlisované vlákniny z 2. vymývání = 0,35 g Ni (odběr vzorku = 0,02 g ztráta Ni) [89,5 % buničiny]			
navážka	Filtrační koláč C ₃	0,5% kyselina octová				
847,7 g	141,7 g	706 g				
Filtrační koláč C ₄			Filtrát W ₃			
Vývažek	Ni změřený	Ni celkem	Vývažek	Ztráta	Ni změřený	Ni celkem
137,4 g	0,37 g/kg	51 mg	704,8 g	5,5 g	0,48 g/l	0,34 g
[16,2 %]		0,80 %	[83,1 %]	[0,7 %]		5,90 %

Rozdíl = +0,04 g Ni = +0,6 % použitého množství Ni

Celková ztráta niklu činí 2,2 %.

Průmyslová využitelnost

Způsob se hodí zejména k výrobě velmi cenné chemické buničiny ze surových buničin. Vedle vysoké čistoty obdržených produktů způsobu jsou dalšími výhodami vynikající hospodárnost způsobu a malé emise. Jako vedlejší produkt se získávají polymerní hemicelulózy v čisté formě.

PATENTOVÉ NÁROKY

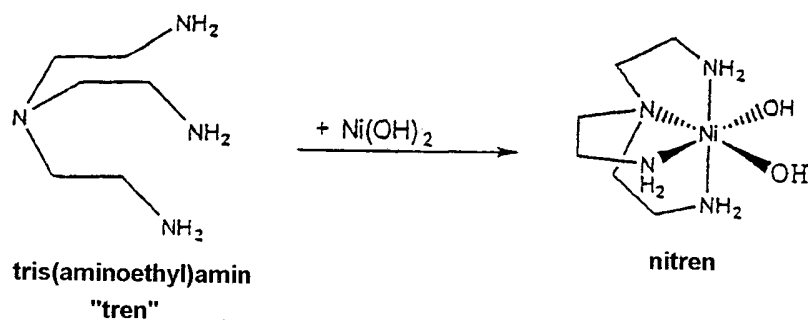
1. Způsob oddělování hemicelulóz z biomasy obsahující hemicelulózy vyznačující se tím, že
 - a) se hemicelulózy extrahují z hemicelulózy obsahující biomasy komplexní sloučeninou ve vodném roztoku za tvorby rozpustného komplexu hemicelulóz, přičemž se jako komplexní sloučenina použije koordinační sloučenina z přechodového kovu a z jednofunkčního nebo vícefunkčního dusík obsahujícího anebo kyslík obsahujícího ligandu a
 - b) že se zkomplexované hemicelulózy oddělí z biomasy.
2. Způsob podle 1 vyznačující se tím, že se jako hemicelulózy obsahující biomasa použije surová buničina.
3. Způsob podle nároku 2 vyznačující se tím, že se použije surová buničina, která byla získána delignifikací biomasy obsahující lignocelulózu, zejména dřeva.
4. Způsob podle alespoň jednoho z nároků 1 až 3 vyznačující se tím, že se biomasa použije v jemně rozmělněné, zejména v rozemleté formě.
5. Způsob podle alespoň jednoho z nároků 1 až 4 vyznačující se tím, že se jako přechodový kov použije nikl, měď, kadmium, kobalt, paladium anebo zinek.
6. Způsob podle alespoň jednoho z nároků 1 až 5 vyznačující se tím, že se použije vícefunkční dusík obsahující ligand.

7. Způsob podle nároku 6 vyznačující se tím, že se vícefunkční dusík obsahující ligand zvolí ze skupiny sestávající se z tris(2-aminoethyl)aminu, ethylendiaminu anebo diethylentriaminu.
8. Způsob podle některého z předchozích nároků vyznačující se tím, že se jako komplexní sloučenina použije $[\text{Ni}(\text{tris}(2\text{-aminoethyl})\text{amin})(\text{OH})_2]$.
9. Způsob podle alespoň jednoho z předchozích nároků vyznačující se tím, že se komplexní sloučenina vyskytuje ve vodném roztoku v koncentraci 0,1 až 10 hmotn. %, zejména 1 až 3 hmotn. %.
10. Způsob podle alespoň jednoho z předchozích nároků vyznačující se tím, že se extrakce provádí za teploty $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ až $90\text{ }^{\circ}\text{C}$, s výhodou za teploty $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ až $80\text{ }^{\circ}\text{C}$.
11. Způsob podle nároku 10 vyznačující se tím, že se extrakce provádí za teploty 20 až $40\text{ }^{\circ}\text{C}$.
12. Způsob podle alespoň jednoho z předchozích nároků vyznačující se tím, že se extrakce provádí 5 minut až 16 hodin, s výhodou 15 minut až 2 hodiny.
13. Způsob podle alespoň jednoho z předchozích nároků vyznačující se tím, že se při extrakci volí poměr materiálu k lázni v rozmezí 1:3 až 1:30, s výhodou 1:5 až 1:20.

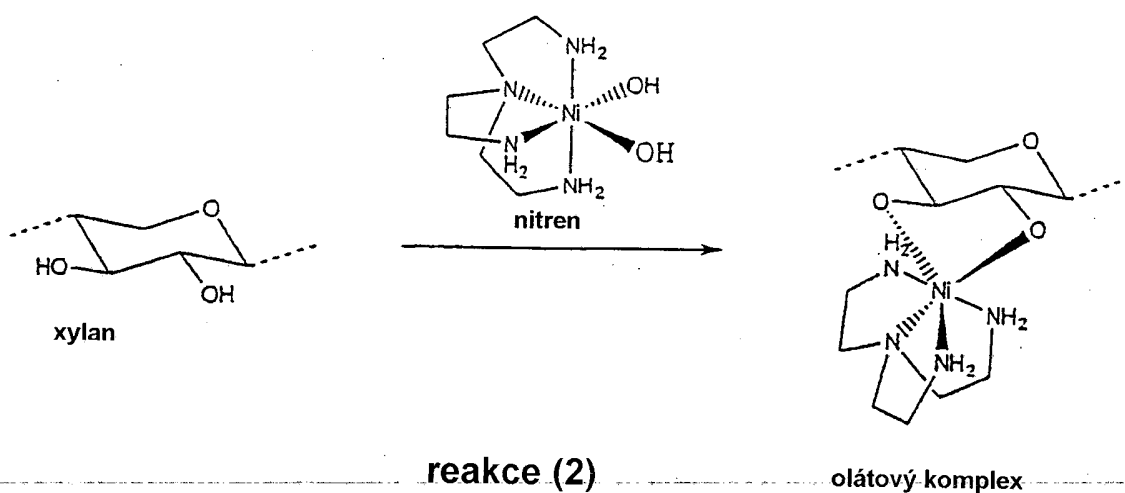
14. Způsob podle alespoň jednoho z předchozích nároků vyznačující se tím, že se extrakce provádí při hodnotě pH 10 až 14, s výhodou 13 až 14.
15. Způsob podle alespoň jednoho z předchozích nároků vyznačující se tím, že se zkomplexované hemicelulózy oddělují z vodného roztoku podle kroku b) filtračním lisováním.
16. Způsob podle alespoň jednoho z předchozích nároků vyznačující se tím, že je tímto způsobem modifikovaná biomasa podrobena jednomu nebo více mycím krokům.
17. Způsob podle nároku 16 vyznačující se tím, že se získaná způsobem modifikovaná biomasa k snížení obsahu niklu podrobí vymývání vodou a následně zředěnou kyselinou anebo komplexotvornými látkami pro přechodové kovy.
18. Způsob podle alespoň jednoho z předchozích nároků vyznačující se tím, že se zkomplexované hemicelulózy ve vodném roztoku po oddělení z biomasy ošetří tak, že se hemicelulózy z roztoku vysráží.
19. Způsob podle nároku 18 vyznačující se tím, že se vysrážení hemicelulóz provádí snížením hodnoty pH pod 10, s výhodou na 5 až 3.
20. Způsob podle nároku 18 nebo 19 vyznačující se tím, že se hemicelulózy po vysrážení izolují.
21. Způsob podle alespoň jednoho z předchozích nároků vyznačující se tím, že oddělené hemicelulózy k

poklesu obsahu niklu podrobí vymývání vodným roztokem ethanolaminu, NaOH, amoniaku anebo tris-(2-aminoethyl) aminu.

22. Hemicelulózy získané způsobem podle alespoň jednoho z nároků 1 až 21.
23. Modifikovaná biomasa se zbytkovým obsahem hemicelulóz menším než 8 %, zejména menším než 4 %, získaná způsobem podle alespoň jednoho z nároků 1 až 21.

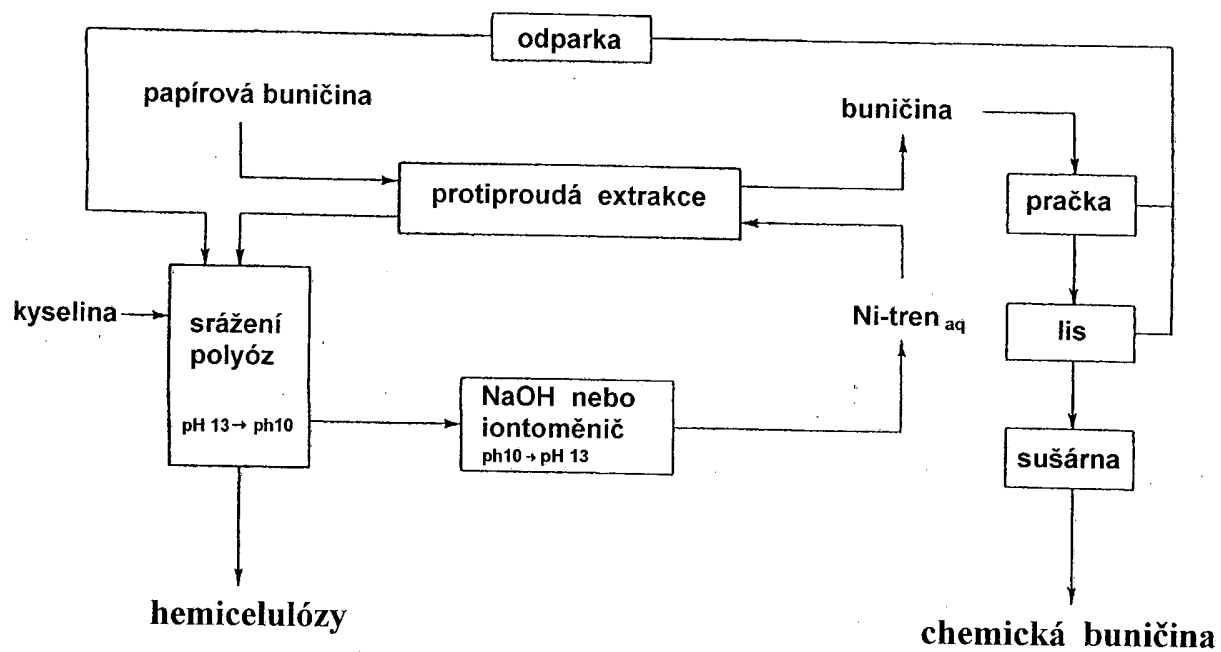


reakce (1)

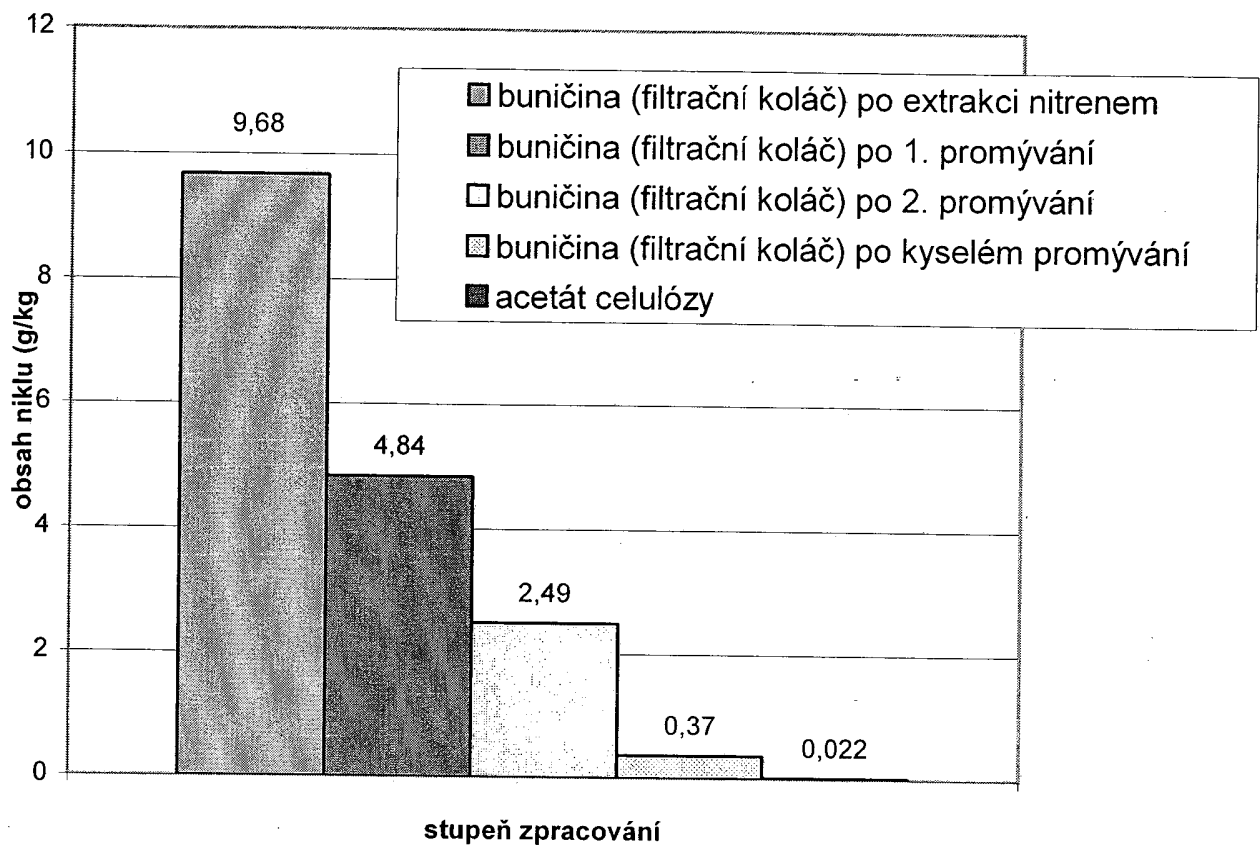


reakce (2)

OBR. 1

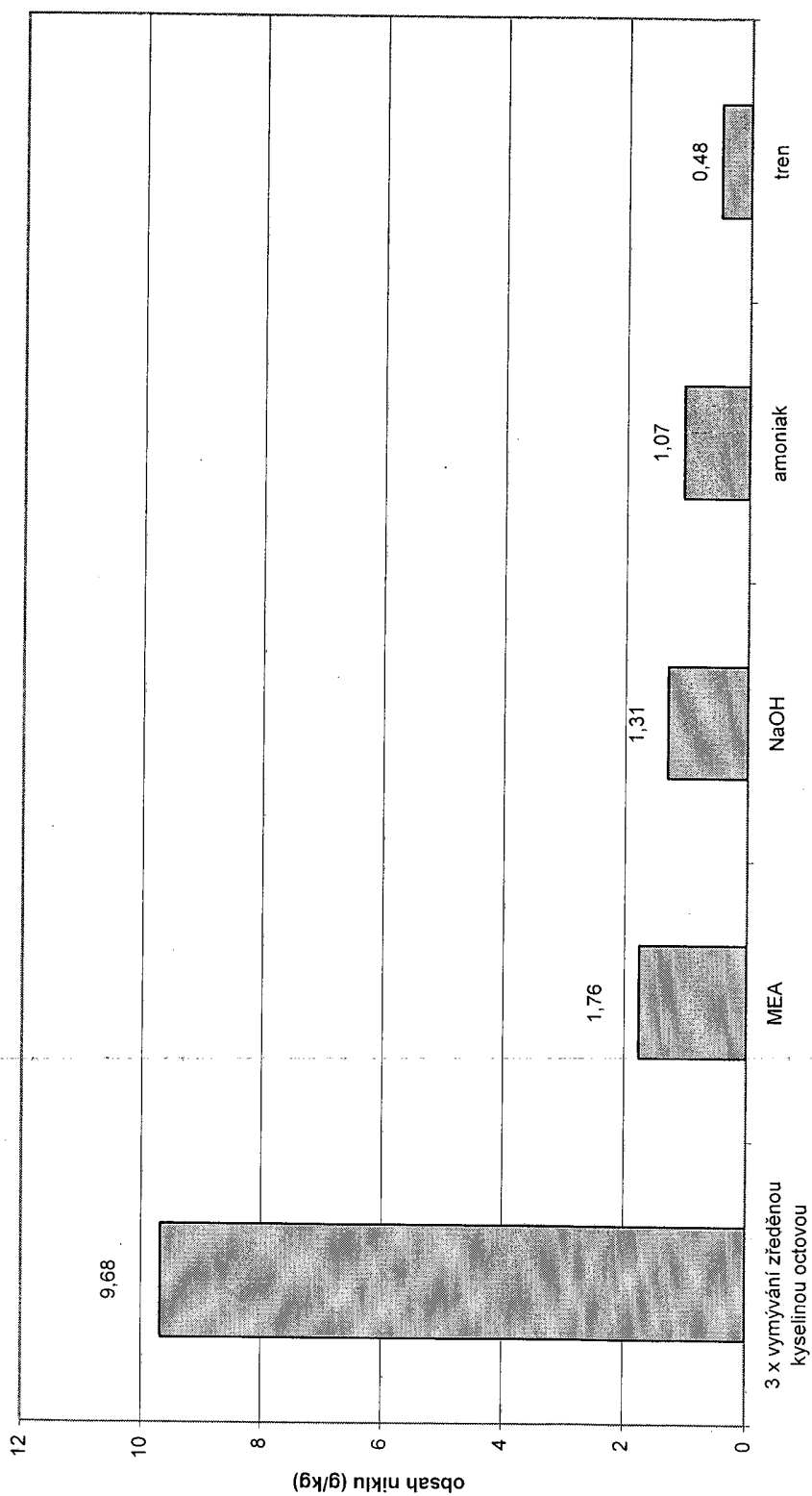


OBR. 2



OBR. 3

414

PV 2003-2261
21.08.03

OBR. 4