



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

222679

(11)

(B2)

(51) Int. Cl.³

D 21 C 3/20
D 21 C 5/00
D 07 G 1/00

(22) Přihlášeno 26 11 79

(21) (PV 8142-79)

(32) (31)(33) Právo přednosti od 22 05 79
(P 29 30 731.6)
Německá spolková republika

(40) Zveřejněno 30 11 82

(45) Vydáno 15 09 85

(72) Autor vynálezu

PASZNER LASZLO dr., VANCOUVER, CHANG PEI-CHING, BRITISH COLUMBIA
(Kanada)

(73) Majitel patentu

BAU- und FORSCHUNGSGESELLSCHAFT THERMOFORM A. G., MURTEN/FRIBOURG
(Švýcarsko)

(54) Způsob várky lignocelulózových materiálů

Způsob várky lignocelulózových materiálů, při kterém se lignocelulózový materiál vaří ve směsi vody a 1 až 4 objemů alifatického alkoholu nejvýše se 3 atomy uhlíku na 1 objem vody obsahující kovovou sůl a popřípadě malé množství kyselý reagující látky při teplotě 130 až 210 °C po dobu nejvýše dvou hodin, přičemž se používá 4 hmotnostních dílů varného louhu na jeden hmotnostní díl lignocelulózového materiálu, rozvolněná celulózo- vlákna se pak od varného louhu oddělí, alkohol se z varného louhu odpaří a ze zbylého varného louhu se oddělí lignin a cukry, který je vyznačený tím, že vodný roztok alkoholu obsahuje 0,001 až 1,0 molů chloridu nebo dusičnanu hořečnatého, vápenatého nebo barnatého nebo síranu hořečnatého nebo jejich směsi a silnou minerální kyselinu v 0,000 5 až 0,008 normální koncentraci.

Vynález se týká způsobu várky lignocelulózových materiálů.

Předmětem vynálezu je způsob várky lignocelulózových materiálů, při kterém se lignocelulózový materiál vaří ve směsi vody a 1 až 4 objemů alifatického alkoholu nejvýše se 3 atomy uhlíku na 1 objem vody obsahující kovovou sůl a popřípadě malé množství kyselce reagující látky při teplotě 130 až 210 °C po dobu nejvýše dvou hodin, přičemž se používá 4 hmotnostních dílů varného louhu na jeden hmotnostní díl lignocelulózového materiálu, rozvolněná celulózo-
vá vlákna se pak od varného louhu oddělí, alkohol se z varného louhu odpaří a ze zbylého varného louhu se oddělí lignin a cukry, který je vyznačen tím, že vodný roztok alkoholu, používaný jako varný loup, obsahuje 0,001 až 1,0 molů chloridu nebo dusičnanu hořečnatého, vápenatého nebo barnatého nebo síranu hořečnatého nebo jejich směsi a silnou minerální kyselinu v 0,000 5 až 0,008 normální koncentraci.

Způsob je obzvláště vhodný pro výrobu buničiny s nízkým číslem Kappa nebo Roe, s vysokou pevností vláken a s celulózu v téměř nativním, neodbouraném stavu. Je významné, že způsob podle vynálezu je stejně vhodný pro dřevo gymnosperm a angiosperm, jakož také pro lignocelulózové zemědělské odpady při pečlivé várce za shora uvedených podmínek.

Při současném nedostatku energie a chemikálií se kladě důraz na účinnost várky a na dokonalé získání chemikálií. Nové způsoby várky mají být účinné se zřetelem na odstraňování ligninu, aby bylo možné várku zkrátit, přičemž várka má být současně dostatečně mírná k dosahování téměř teoretického výtěžku vlákniny a ke kvantitativnímu získání rozpuštěných vedlejších produktů. Delignifikace musí být po možnosti dokonalá k předcházení nízké pevnosti vazby vláken a ke snížení potřebného množství chemikálií k bělení v případech, kdy se má vyrábět plně bílý papír. Dobrá várka dále vyžaduje co možná dokonalé rozvolnění vláken. Delignifikace musí proto zasahovat jak cementační vrstvy vláken - střední lamely - sestávající z ligninuhlohydrátové matrice, tak buněčné stěny matrice obsahující lignin a hemi-
celulózy v různých podílech.

Taková účinná delignifikace vede k nízkému podílu zůstávajícímu na sítu a varné štěpky vyžadují malé, pokud vůbec nějaké, mechanické míchání k plnému rozvolnění, čímž se šetří provozní energie jakož i délka vláken.

Dodud je při procesech hydrolýzy dřeva ve vodných směsích nebo ve vodně organických směsích rozpouštědla obsahujících nepufrované nebo nemoderované kyselé katalyzátory při teplotě 165 až 210 °C také napadána celulóza tak rychle, že ještě před rozpuštěním ligninu a hemicelulózových složek z buněčných stěn dochází ke značnému odbourání celulózy. I když se jakožto katalyzátoru použije poměrně slabých kyselin, jako je dokarboxylová organická kyselina, mají rozvolněná vlákna polymerační stupeň celulózy nižší než v nativním stavu, takže papírové listy vyrobené z těchto buničin, mají nedostatečnou pevnost v natržení, pevnost v protlaku a mají nedostatečnou tržnou délku pro průmyslové účely.

Jakožto výhody dobře známých postupů se uvádějí velmi krátké doby várky a značné výtěžky rozpustného ligninu a rozpuštěných cukrů, zůstává však požadavkem u známých postupů rozvolnění celulózo-
vých vláken za zachování téměř veškeré polyglukanové frakce při zachování pevnosti nativních celulózo-
vých vláken za přijatelně nízkého obsahu ligninu v buničině.

Vynález se také týká způsobu výroby vysokovýtěžkové buničiny s nízkým obsahem zbytkového ligninu ke zlepšení vazby vláken a k jejich uspořádání v papírovém listu a ke snížení spotřeby chemikálií pro bělení při výrobě plně vybělených papírů.

Dále je žádoucí předcházet poškození celulózy působením organických rozpouštědel mísi-
telných s vodou používaných při způsobu podle vynálezu, která jsou účinná při delignifikaci a nenapadají uhlohydráty.

Další značné zlepšení způsobu podle vynálezu vyplývá z volby nenákladného mírného katalyzátoru, kterým je sůl mající tu jedinečnou vlastnost, že vytváří mírně kyselé roztoky ve vodných alkoholech, přispívá k uvolňování kyselých protonů do systému kationtovou výměnou s funkčními skupinami ligninu a uhlohydrátů a chrání celulózu před napadáním kyselými protony za vysoké teploty. Podstatně snížená acidita dále odstraňuje nutnost používat vysoce kyselinovzdorných varáků.

Vynález se také týká způsobu výroby buničiny, při kterém se v podstatě neznečišťuje voda ani ovzduší.

Jeden ze známých způsobů, při kterém rovněž nedochází ke znečišťování životního prostředí, je Kleinertův způsob várky. Je popsán například v amerických patentových spisech číslo 1 856 567 a 3 585 104 a v německé vyložené přihlášce vynálezu DAS číslo 2 644 155. Jedinou používanou chemikálií při tomto způsobu je alkohol, který se může regenerovat a recyklovat a malé množství kyselých nebo zásaditých látek. Jeho nevýhodou je však skutečnost, že se hodnota pH varného louhu musí upravovat na alespoň 8, takže hodnota pH odpadních louhů je 4 až 7, aby se zabránilo narušování získávané celulózy organickými kyselinami uvolňovanými z lignocelulózového materiálu v průběhu várky. Při těchto hodnotách pH však delignifikace probíhá poměrně pomalu. Kromě toho rychlé odpaření alkoholu z odpadního varného louhu vede k oddělení rozpuštěného ligninu ve formě nevodné, tmavohnědé, jakoby roztavené viscé plastické hmoty, která se nesnadno odstraňuje z varáku a která nemá žádného průmyslového využití.

Naproti tomu způsob delignifikace nebo várky celulóзовého materiálu podle vynálezu za přidání alespoň jedné rozpustné soli kovu alkalické zeminy je podstatně zkrácen a rychlé odpaření alkoholu z odpadního varného louhu vede k vysrážení rozpuštěného ligninu v práškové formě; lignin se pak snadno oddělí filtrací nebo odstředěním a může se ho použít popřípadě po překrystalování jakožto paliva nebo jako výchozí látky například pro výrobu vanilinu a jiných produktů.

Rychlým odpařením se získá hlavní podíl použitého alkoholu z varného odpadního louhu a tento alkohol se pak může recyklovat. Jelikož se odpadní louh odtahuje z varáku o vysoké teplotě, je k tomuto odpaření zapotřebí málo energie.

Při způsobu podle vynálezu jsou tedy odstraněny nedostatky Kleinertova způsobu i dalších podobných způsobů, popsaných například v amerických patentových spisech číslo 3 585 184 a 4 100 016, várkou lignocelulózových materiálů v podstatě rozpouštědlovou směsí v hmotnostně alespoň čtyřnásobném množství se zřetelem na rozvláknovaný materiál, přičemž rozpouštědlem je metanol, etanol nebo n-propanol nebo jejich směs v množství 20 až 80 % k 80 až 20 % vody, přičemž tato směs alkoholu a vody obsahuje 0,005 až 1,0 molů kovové soli rozpustné ve vodě a v alkoholu, volené ze souboru zahrnujícího chloridy, sírany nebo dusičnany hořčíku, vápníku nebo barya nebo jejich směsi a várka se provádí při teplotě 130 až 210 °C, s výhodou 170 až 200 °C a především při teplotě 195 až 200 °C po dobu obecně 15 až 90 minut.

V případě lignocelulózových materiálů, které se obtížně delignifikují a v případě použití solí, které mají nízký katalytický účinek, jako je například síran hořečnatý, zlepšuje se značně stupeň delignifikace bez patrnějšího ovlivnění polydisperzity celulózy přísada malého množství silné kyseliny, s výhodou s aniontem odpovídajícím použité soli, až do získání 0,005 až 0,008 N roztoku obsahujícího vedle soli jakožto katalyzátoru silnou kyselinu. Takový způsob je pak vysoce specifický se zřetelem na delignifikaci a získají se celulózová vlákna s vysokým polymeračním stupněm a s vysokým obsahem glukanu.

Způsob podle vynálezu je obzvláště účinný, jestliže se jakožto soli použije chloridu nebo dusičnanu hořečnatého nebo vápenatého v molární koncentraci 0,02 až 0,05 a objemovém poměru vody k metanolu v rozpouštědlové směsi 30 až 70, přičemž se várka provádí při teplotě 190 až 200 °C.

Při várce jehličnatého dřeva, jako například smrkového dřeva, způsobem podle vynálezu, se získá buničina, která si podrží závažné množství hemicelulóz, má však nízký obsah zbytkového ligninu a vyšší polymerační stupeň než většina buničin získatelných kraftovým způsobem várky; doba várky musí být pouze 30 až 45 minut k získání buničiny s číslem Kappa 33, s viskozitou TAPPI 0,5 g 20 m Pa.s, nebo s polymeračním stupněm 1 320. Vařené štěrky se rozdělují na jednotlivá vlákna pouhým suspendováním ve vodě a získaná buničina je snadněji bělitelná ze svého stupně bělosti 50 % GE na žádanou bělost 80 % a popřípadě na vyšší bělost, než smrková buničina získaná kraftovou várkou, která má porovnatelný obsah zbytkového ligninu, avšak má mnohem menší výchozí bělost, zpravidla 35 % GE.

Nedostatkem současných způsobů výroby buničiny je dále skutečnost, že vedlejší produkty várky značně narušují regeneraci varných chemikálií, takže je tato regenerace ekonomicky málo přitažlivá. Kromě toho se při kraftovém způsobu várky například rozpuštěné cukry ve velké míře převádějí na soli sacharinové kyseliny, které mají jakožto průmyslové chemikálie jen omezený význam. Podobně se lignin převádí na deriváty se sírou, aby získal potřebný stupeň rozpustnosti pro výrobu vláken s nízkým obsahem ligninu, což znamená, že se jinak částečně v rozpouštědle rozpustný lignin převádí na formu, která se může dispergovat toliko v alkáliích. Na rozdíl od těchto nepříjemností se získáním vedlejších produktů z várky lignocelulózy se při způsobu podle vynálezu získají rozpuštěný lignin a cukry, které se v průběhu várky v rozpouštědle oddělí rychlým odpařením, čímž se získají poměrně koncentrované vodné roztoky cukrů, ve kterých je jinak v rozpouštědle rozpustný lignin ve formě práškovité sraženiny. Lignin se pak oddělí od cukrů odstředěním nebo jednoduchou filtrací.

Získaný roztok cukrů je bohatý na xylan a na jiné hemicelulózy a obsahuje poměrně málo glukanu. Většina cukrů je ve formě dimerů a nízkomolekulárních oligomerů, které se mohou snadno odbourat na jednoduché cukry sekundární hydrolýzou ve výtěžku téměř kvantitativním. Skutečnost, že cukry jsou ve formě polymerů cukrů s nízkou molekulovou hmotností, je chrání před dehydratací v průběhu vysokoteplotní várky a umožňuje získat výše rozpustné cukry.

Lignin, vysrážený po odstranění rozpouštědla, si ponechává svoji rozpustnost v rozpouštědlech, což je vysoce žádoucí vlastnost pro uvažované další chemické zpracování. Molekulová hmotnost takového v rozpouštědle rozpustného ligninu se stanoví gelovou permeační chromatografií a vysokotlakovou kapalinovou chromatografií a je 300 až 12 000, přičemž střední vypočtená molekulová hmotnost je asi 3 000.

Takto získaný lignin se snadno čistí opětovným rozpouštěním v acetonu, filtrací acetonového roztoku k odstranění nerozpouštěných podílů a opakovaným vysrážením do vody nebo do nepolárního rozpouštědla, jako je dietyléter, benzen a n-hexan. Jako srážecího rozpouštědla se může použít také jiných rozpouštědel, jako dichlormetan, zatímco tetrahydrofuran, dimetylsulfoxid, furfural, metylcellosolve, dioxan, etanol a akrylonitril jsou vynikajícími rozpouštědly ligninu.

Z hlediska úspory energie se jako nejvýhodnější způsob získání vysráženého ligninu jeví rozprašovací sušení jeho acetonového roztoku při teplotě 65 °C. Takto získaný lignin má zpravidla světlou barvu a má formu volně tekoucího prášku.

Plně vařené štěrky se snadno dělí na rozvolněná vlákna suspendováním do dobrého rozpouštědla ligninu, kterým se z vláken odstraňuje velké množství ligninu. Zpravidla dostačí jednoduché promytí směsí metanolu a vody nebo acetonem k odstranění největší části rozpouštěného ligninu, který je uložen mezi vlákny. Následující promytí vodou nemá žádného nepříznivého vlivu na bělitelnost vláken.

Další charakteristickou vlastností takto vyrobených vláken je možnost dosažení odvodnění normálně žádoucího u papírenských buničin za podstatně menšího vynaložení energie při mletí. Rychlost odvodnění získané smrkové buničiny 750 vyžaduje toliko 4 000 otáček na PFI mlýnu k získání rychlosti odvodnění 300 ve srovnání s buničinou vyrobenou kraftovým způsobem.

s toutže počáteční rychlostí odvodnění, která vyžaduje 7 000 až 9 000 otáček pro dosažení téže rychlosti odvodnění, s výhodou rychlosti odvodnění 300.

Výsledek je blíže objasněn v následujících příkladech. Procenta jsou míněna hmotnostně, pokud není jinak uvedeno.

Příklad 1

Delignifikace a polydisperzita celulózy studována za použití 0,16 molární koncentrace chloridu vápenatého ve směsi vody s metanolem, etanolem nebo n-propanolem v poměru 30:70. Várka se provádí v laboratorní tlakové nádobě z nerezavějící oceli o výšce 20 cm a o průměru 8 cm.

Na vzduchu vysušené dřevěné štěpky o obsahu vlhkosti 8 % ze smrkového dřeva se umístí v množství 10 g do varáku vedle 100 g předem připraveného varného roztoku. Utěsněná nádoba se zahřívá na teplotu 200 °C v olejové lázni a udržuje se na varné teplotě po předem stanovenou dobu. Doba várky se volí tak, aby se získala rozvolněná buničina po suspendování varných štěpek do 500 ml acetonu a po míchání roztoku rychlostí otáček 800/min. Na konci várky se nádoba rychle ochladí a roztok se odlije.

Buničina se promyje acetonem a pak vodou a suší se na vzduchu do konstantní hmotnosti. Odeberou se vzorky pro stanovení čísla Kappa a pro stanovení viskozity a stanoví se konečný obsah vlhkosti zbylé buničiny pro stanovení výpočtem výtěžku buničiny. Pro všechny zkoušky se používá normovaných metod TAPPI.

Všechny výsledky zkoušek z této série várek jsou uvedeny v tabulce I. Hodnoty jasně ukazují vyšší selektivitu metanolu jakožto delignifikačního prostředku, která vyplývá z vysoké viskozity izolované celulóзовé buničiny.

Tabulka 1

Varný roztok		CaCl ₂ jako katalyzátor moly	Podmínky		Výtěžek buničiny %	Číslo Kappa	Viskozita TAPPI 0,5 g m Pa.s
složení	Objemový poměr		doba min	teplota °C			
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-propanol:H ₂ O	70:30	0,10	25	200	52	75	8
	70:30	0,10	35	200	48	48	6
	70:30	0,10	45	200	46	32	5

Příklad 2

Při způsobu jsou možné široké variace molární koncentrace použité kovové soli za jinak konstantních podmínek várky. Tvrdé dřevo se obecně může vařit za nižších koncentrací solí kteréhokoli katalyzátoru než měkké dřevo; například při varce osikového dřeva s chloridem nebo dusičnanem vápenatým nebo hořečnatým po dobu kratší než 30 minut je zapotřebí 0,005

až 0,10 molární koncentrace soli, zatímco při téže koncentraci síranu hořečnatého je zapotřebí 45 minut. Měkké dřevo, jako například dřevo smrkové, vyžaduje zpravidla vyšší koncentraci soli jako 0,05 až 0,20 molární, a v určitých případech se dosahuje zlepšeného rozdělení vláken za 0,5 molární nebo vyšší koncentrace. Výhodnými solemi jsou chloridy hořčíku a vápníku, které jsou výhodné jak pro nízkou cenu, tak tím, že neruší při fermentačních procesech, při kterých se vodné zbytky cukrů převádějí na etylalkohol, kvasnice nebo jiné fermentovatelné produkty. Síran hořečnatý má omezenou rozpustnost v alkoholech, a proto koncentrace soli, která může vcházet do roztoku, je často omezena. Jako kompenzace nízké koncentrace soli, síranu hořečnatého, je zapotřebí delší doby várky, než se považuje za přijatelnou.

V tabulce 2 jsou uvedeny charakteristické hodnoty výtěžku buničiny a vlastností buničiny z tvrdého osikového dřeva a z měkkého smrkového dřeva při várce ve vodném metanolu při teplotě 200 °C za konstantního poměru dřeva k varnému louhu 1:10 (za poměru vody k metanolu 30:70).

T a b u l k a 2

Dřevo	Katalyzátor složení	moly	Várka doba min	Výtěžek buničiny %	Číslo Kappa	Viskozita TAPPI 0,5 g m Pa.s	Polymerační stupen
osikové	MgCl ₂	0,01	30	62	27	20	1 320
	MgSO ₄	0,05	60	64	35	23	1 410
	CaCl ₂	0,01	30	63	30	21	1 360
	CaCl ₂	0,10	25	61	16	18,7	1 280
	MgCl ₂	0,10	25	59	15	19	1 300
	BaCl ₂	0,01	30	69	46	špatné oddělování vláken	
smrkové	MgCl ₂	0,05	30	59	51	17	1 200
	MgCl ₂	0,10	30	54	29	18	1 270
	MgSO ₄	0,05	60	78	95	špatné oddělování vláken	
	CaCl ₂	0,05	30	66	60	20	1 320
	CaCl ₂	0,10	30	54	35	19	1 300
	Mg(NO ₃) ₂	0,10	45	57	55	23	1 410
	Ca(NO ₃) ₂	0,10	45	58	62	29	1 570

V tabulce 2 jsou hodnoty polymeračního stupně odvozeny z měření viskozity podle normy TAPPI a za použití nomogramu publikovaného Rydholmem na str. 1 120.

P ř í k l a d 3

Další várky se provádějí se stejnými druhy dřeva a se stejnými dávkami varného louhu jako podle příkladu 2. Varný loup sestává ze směsi vody a metanolu v poměru 70:30 a obsahuje 0,10 molů chloridu vápenatého jakožto katalyzátoru. Doba várky a teplota varného louhu jsou uvedeny v následující tabulce 3.

Tabulka 3

Dřevo druh	Várka		Výtěžek buničiny %	Číslo Kappa	Viskozita TAPPI 0,5 g m Pa.s	Polymerační stupen
	dobu min	teplota °C				
Smrkové	15	200	72	103	nedojde k oddělení vláken	
	25	200	62	63	28	1 550
	35	200	56	46	18	1 275
	45	200	52	42	15	1 160
	50	190	63	61	28	1 500
	80	190	56	40	23	1 410
Osikové	10	200	90	99	nedojde k oddělení vláken	
	15	200	73	61	25	1 450
	20	200	63	22	21	1 360
	25	200	61	16	19	1 300
	40	180	63	48	41	1 750
	40	190	57	9	21	1 360

Protože každý lignocelulózový materiál má odlišné složení a charakter své ligninuhlohydrátové matrice v důsledku přírodního růstu rostlinného materiálu, je zapotřebí při způsobu podle vynálezu provést vždy několik zkoušek s daným materiálem pro získání buničiny optimálních vlastností. Určitým vodítkem může být tabulka 4, ve které jsou analytické hodnoty sedmi různých druhů surovin, z nichž ze všech se získají vysoce kvalitní buničiny. Buničiny se vyrábějí za shora popsaných podmínek. Tyto podmínky nutno považovat spíše za praktické než za optimální. Tabulka zahrnuje vlastnosti zkušebního archu ručního papíru po mletí buničiny na rychlost odvodnění 300 podle kanadské normy, přičemž zkoušky archu ručního papíru se provádějí způsobem popsaným v normě TAPPI. Buničiny se zkoušejí pouze po promytí acetonem k odstranění rozpuštěného ligninu a suspendují se ve vodě před proséváním a zpracováním na papírový list.

Výsledky analýzy cukrů, ligninu a dřevné buničiny pro osikové a smrkové dřevo jsou uvedeny v tabulce 4 a v tabulce 5.

T a b u l k a 4

Vlastnosti buničiny z várky dřeva ve směsi vody a metanolu v poměru 3:7, při poměru dřeva k varnému louhu 1:10, při proměnlivé teplotě a koncentraci chloridu vápenatého

Vlastnosti ručního papíru z prané nebělené buničiny, měté na rychlost odvodnění 300 podle kanadské normy

Druh	CaCl ₂ moly	Teplota °C	Doba min	Výťažek buničiny	Číslo Kappa	Viskozita TAPPI 0,5 % mPa.s	Polymerační stupeň	Rychlost odvodnění	Otáčky při mletí	Délka natržení v tlaku	Pevnost v natržení	0- pnutí	
osikové dřevo	0,10	190	40	57	9,4	21	1 360	715	2 300	8 800	73	65	16 000
křes cukrové třtiny	0,05	190	30	58	12,0	22,5	1 390	500	1 300	8 600	66	50	15 100
pšeničná sláma	0,10	190	35	55	14	21,5	1 365	478	970	9 600	62	52	20 050
březové dřevo	0,10	190	40	56	20	21	1 360	680	1 800	10 700	71	62	18 900
smrkové dřevo	0,10	200	30	54	35	19	1 300	750	4 000	10 800	87	76	19 250
západní bolehlav	0,05	200	30	59	30	21	1 360						
Douglasova jedle	0,10	200	30	54	35	20,5	1 340						

Tabulka 5

Druh dřeva	Substrát	Výtěžek buničiny %	Zbytkový lignin %	Viskozita TAPPI 0,5 g m Pa.s	Uhlohydrátové složení						cukry %
					gluk. %	xyl. %	gal. %	arab. %	mann. %	gla. %	
osikové	dřevo	77,4 ¹	19,7 ²	22 ³	57,9	13	0,5	0,2	3,4	1,0	76,0
	buničina	61,0	2,1	19	53,1	3	0,1	stopy	2,2	0,06	58,26
	louh	-	16,3	-	0,4	7	0,5	stopy	0,8	0,2	9,1
smrkové	dřevo	72,3	26,5	21	49,9	6	1,8	1,1	11,9	0,8	71,5
	buničina	52	2,9	19	43,1	2	-	-	2,5	stopy	47,6
	louh	-	23,0	-	1,7	1,4	1	0,6	4,7	0,1	8,9

¹ holocelulóza (prostá ligninu), ² Klasonův lignin, ³ FeTNa viskozita podle Jayma

Vysoký obsah glukózy v buničině ukazuje, že došlo k malému, pokud vůbec k nějakému poškození dřevné celulózy.

Příklad 4

Jelikož soli mají sklon k reakci za výměny kationtu se dřevem, očekávalo se, že vláknenná buničina bude obsahovat něco soli. Proto byly připraveny buničiny podle příkladu 3 a byly podrobeny vácce v silném oxidačním prostředí, načež byly vzorky zředěny demineralizovanou vodou. Ve výsledných roztocích byly stanoveny vápenaté a hořečnaté ionty atomovou absorpční spektrofotometrií. Výsledky jsou v tabulce 6.

Tabulka 6

Druh kationtu	% ve dřevě	% v buničině	Dřevo
hořečnatý	0,021 5	0,010 7	osikové
vápenatý	0,108 6	0,000 9	
hořečnatý	0,005 2	0,007 7	smrkové
vápenatý	0,065 1	0,001 2	
hořečnatý	0,015 1	0,001 5	březové
vápenatý	0,071 2	0,045 3	

Všechny várky se prováděly se směsí metanolu a vody v poměru 70:30 obsahující 0,05 M chloridu hořečnatého nebo chloridu vápenatého za horka po dobu 30 minut. Buničiny se promyly jednou acetonem a dvěma díly vždy 500 ml destilované vody před usušením pro analýzu.

Z tabulky 6 je jasné zřejmé, že buničiny obsahují dokonce méně kationtů, než kolik jich bylo přítomno v původním dřevě.

P ř í k l a d 5

Je známo, že pro rychlou úplnou delignifikaci v kyselé katalyzované směsi vodného organického rozpouštědla je zapotřebí poměrně velké počáteční koncentrace protonů k dosažení rychlé delignifikace. Zdá se, že katalyzátory na bázi kovové soli podle vynálezu nejsou schopny in situ generovat tak vysokou koncentraci protonů. Střední pokles hodnoty pH z 5,8 pro směs 70:30 metanolu a vody obsahující 0,05 molů chloridu vápenatého na 4,2 byl pozorován jedině při přidání varného roztoku do dřevěných štěpek. Vývoj tak slabého kyselého charakteru v roztocích solí přidaných do dřevěných štěpek je z literatury dobře znám.

V některých případech, zvláště při varce gymnosperm může být delignifikace příliš pomalá a nedostatečně selektivní, takže se obtížně vyrábí buničiny s nízkým obsahem zbytkového ligninu. V takových případech se zjistilo, že se počáteční koncentrace protonů může příznivě ovlivnit malou koncentrací minerální kyseliny, která má zpravidla stejný iont jako sůl. Taková přísada kyseliny zpravidla ovlivňuje celkovou delignifikaci a hydrolyzu hemicelulóz ve chvíli, kdy je celulóza stále ještě dobře chráněna před protony inkrustovaným ligninem, protože ve svém nativním strukturálním uspořádání je celulóza méně přístupná kyselinám, jestliže je bobtnání působením rozpouštědla omezeno ligninhemicelulózovou maticí.

Působnost kovové soli jakožto katalyzátoru se nemění od působnosti očekávané v nepřítomnosti minerální kyseliny, to znamená, že kovová sůl působí jakožto donor protonů i jako důležitý ochranný činitel pro celulózu zvláště v pozdějších fázích várky a chrání ji proti hydrolytické solvolýze. Takové synergické působení je dobře patrné z tabulky 7. Vyšší koncentrace kyselin jsou mnohem účinnější při snižování obsahu zbytkového ligninu v buničině. Dochází k tomu na úkor mírného snížení výtěžku buničiny bez značnějšího poklesu viskozity celulózy.

Tak na vzduchu sušené štěpky smrkového dřeva se vaří při poměru dřeva k varnému roztoku 1:10 směsí 70:30 metanolu a vody obsahující udané množství kyseliny a soli jakožto katalyzátoru. Teplota při varce je 200 °C a doba vyhřívání na tuto teplotu je 7 minut pro každou várku a je zahrnuta v udané době várky.

T a b u l k a 7

Katalyzátor Kyselina sůl	$\frac{N}{M}$	Várka doba min	Výtěžek buničiny %	Číslo Kappa	Viskozita TAPPI 0,5 g m Pa.s	Polymerační stupeň
H ₂ SO ₄	0,003 75	40	45,8	39	3,7	460
MgSO ₄	0,05	60	78	105	nedochází k rozdělení na vlákna	
H ₂ SO ₄ /MgSO ₄		40	51	36	9,5	910
HCl	0,002	40	70	-	nedochází k rozdělení na vlákna	
CaCl ₂	0,05	40	54	44	20	1 320
HCl/CaCl ₂		40	56	58	30	1 600
HCl 0,002/CaCl ₂		35	58	57	24	1 440
HCl 0,004/CaCl ₂		40	53	37	23	1 420
HCl 0,00/MgSO ₄		40	56	51	19,2	1 310
HNO ₃	0,004	45	48	50	4,0	470
Ca/NO ₃ /2	0,10	45	58	62	29	1 570
HNO ₃ 0,004/Ca/NO ₃ /2		45	55	37	23	1 420

pokračování tabulky 7

Katalyzátor Kyselina sůl	N M	Várka doba min	Výtěžek buničiny %	Číslo Kappa	Viskozita TAPPI 0,5 g m Pa.s	Polymerační stupeň
HNO ₃ 0,002/Mg/NO ₃ ² / ₂		45	56	39	25	1 450
HCl 0,002/CaCl ₂	0,05 osikové dřevo	25	58	20	25	1 450

Popisná část a příklady plně objasňují způsob podle vynálezu a usnadňují pracovníkům v oboru jeho využití. Do rozsahu vynálezu spadají samozřejmě také obměny a úpravy shora popsaných způsobů podle připojených nároků. Výhody způsobu podle vynálezu ve srovnání se způsoby známými ze stavu techniky dokládá také následující srovnávací příklad.

Srovnávací příklad

Srovnávací příklad dokládá zvýšení delignifikační rychlosti při použití solí kovů alkalických zemin ve srovnání s Kleinertovým způsobem várky. Všechny várky prováděny stacionárně. Várka při teplotě 190 °C se provádí po dobu 17 minut, várka při teplotě 200 °C se provádí po dobu 13 minut.

Při várce Kleinertovým způsobem se používá podle Kleinerta výhodného varného louhu, kterým je směs etanolu a vody v objemovém poměru 50:50 za výchozí hodnoty pH 6,0 až 6,5 (viz americký patentový spis číslo 3 585 104, sloupec 6, řádek 4 a další).

Při várce podle vynálezu se jako varného louhu používá směs metanolu, pro várku nejvýhodnějšího alkoholu, a vody v objemovém poměru 80:20 a chloridu vápenatého v koncentraci 0,05 m.

Všechny buničiny s čísly Kappa nad 65 se zpracovávají po dobu 5 minut při teplotě 50 °C chloritanem a pak se teprve stanovuje jejich viskozita.

Výsledky jsou uvedeny v následující tabulce.

T a b u l k a 8

Způsob	Dřevo druh	Várka teplota °C	Doba min	Výtěžek % po alkalické extrakci	Výpliv	Číslo TAPPI Kappa 0,5 %	Alfa-Celulóza výtěžek %	viskozita Pa.s ⁻³
Kleinertův	osika	190	60	70,4	-	nevařeno		
			90	64,4	58,4	10,1	66	21
			120	63,0	53,0	2,3	36	17
			150	58,7	48,7	1,5	33	18
Podle vynálezu	osika	190	25	68,8	-	3,2	37	42
			35	63,6	-	0,4	21	38
			40	61,0	-	-	14	32
			50	60,4	-	-	10	27
			65	58,5	-	-	8,6	24

pokračování tabulky 8

Způsob	Dřevo druh	Várka teplota °C	Doba min	Výtěžek buničiny po alkalické extrakci %	Výpliv Kappa	Číslo TAPPI 0,5 g výtěžek	Alfa-Celulóza % Pa.s ⁻³	viskozita
Kleinertův smrk 200			30	82,8	-	nevařeno		
			60	70,3	-	nedochází k oddělení vlákniny		
			90	64,1	53,4	33,7 150	-	-
			120	59,9	53,0	24,2 110	15	-
			180	56,5	49,1	13,1 86	13	-
			210	52,3	46,3	6,9 71	11	39
			260	51,2	44,8	4,5 65	9,7	-
Podle vynálezu	smrk 200		20	75,2	-	4,6 102	38	-
			25	66,8	-	2,9 94	43	-
			35	63,5	-	3,0 87	48	-
			50	61,0	-	1,3 60	42	-
			60	58,6	-	1,0 51	36	44
			65	57,2	-	0,8 43	35	-
			70	55,1	-	- 32	32	-
			80	54,4	-	- 25	28,7	-

Hodnoty v tabulce ukazují, že při použití varného louhu podle vynálezu se lignin rozpouští podstatně rychleji než při použití varného louhu, který Kleinert považuje za výhodný. Kromě toho lze z hodnot výtěžku alfa-celulózy a z hodnot viskozity dosažených při varce podle vynálezu usoudit, že se celulóza při varce nepoškozuje organickými kyselinami, které se při varce uvolňují.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob várky lignocelulózových materiálů, při kterém se lignocelulózový materiál vaří ze směsi vody a 1 až 4 objemů alifatického alkoholu nejvýše se 3 atomy uhlíku na 1 objem vody obsahující kovovou sůl a popřípadě malé množství kyselých reagujících látek při teplotě 130 až 210 °C po dobu nejvýše dvou hodin, přičemž se používá 4 hmotnostních dílů varného louhu na jeden hmotnostní díl lignocelulózového materiálu, rozvolněná celulózová vlákna se pak od varného louhu oddělí, alkohol se z varného louhu odpaří a ze zbylého varného louhu se oddělí lignin a cukry, vyznačený tím, že vodný roztok alkoholu, používaný jako varný loup, obsahuje 0,001 až 1,0 molů chloridu nebo dusičnanu hořečnatého, vápenatého nebo barnatého nebo síranu hořečnatého nebo jejich směsi a silnou minerální kyselinu v 0,000 5 až 0,008 normální koncentraci.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se jakožto alkoholu ve varném louhu používá metanolu nebo etanolu.

3. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se jako silné minerální kyseliny ve varném louhu používá kyseliny chlorovodíkové, sírové, fosforečné nebo dusičné.