

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

OPIS PATENTOWY

131 834

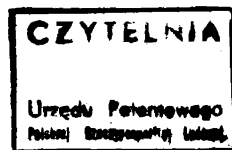
Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 79 11 23 (P. 219837)

Pierwszeństwo: 78 11 27 dla zastrz. 1
Kanada

Zgłoszenie ogłoszono: 80 12 15

Opis patentowy opublikowano: 88 02 29



Int. Cl.³ D21C 3/20

Twórcy wynalazku: Laszlo Paszner, Pei-Ching Chang

Uprawniony z patentu: Bau- und Forschungsgesellschaft Thermoform A.G.,
Murten/Fribourg (Szwajcaria)

Sposób roztwarzania materiału lignocelulozowego

Przedmiotem wynalazku jest sposób roztwarzania materiału lignocelulozowego polegający na warzeniu tego materiału z mieszaniną wody i alkoholu, zawierającą sól metalu i ewentualnie niewielką ilość substancji reagującej kwasowo, w temperaturze 130–210°C, w ciągu najwyżej 2 godzin i oddzielaniu uwolnionych w ten sposób włókien celulozowych. Z cieczy warzelnej odparowuje się alkohol a z pozostałości po odparowaniu odzyskuje się ligninę i cukry.

Sposób polegający na użyciu rozpuszczalników organicznych znany jest z opisu patentowego St. Zjedn. Ameryki nr 3 585 104, z brytyjskiego opisu patentowego nr 357 821 i z opisu patentowego RFN DE 2 644 155. W stosunku do znanych sposobów odzyskiwania celulozy z materiałów lignocelulozowych, takich jak proces siarczynowy, siarczanowy lub proces Krafta, sposób polegający na użyciu rozpuszczalników organicznych ma tę zaletę, że można go prowadzić bez zagrożenia środowiska, gdyż z wyjątkiem niewielkich ilości kwaśnych lub zasadowych substancji dodawanych do cieczy warzelnej, wymaga on tylko wody i alkoholu, przy czym alkohol można odzyskiwać i zwracać do procesu. Sposób ten ma jednak tę wadę, że wartość pH cieczy warzelnej należy doprowadzić do wartości powyżej 8 przez dodanie substancji zasadowych, tak że zużyta ciecz warzelna ma wartość pH w granicach 4–7. Korzystnie pH świeżej cieczy warzelnej nastawia się dodatkiem amoniaku. Takie nastawienie wartości pH jest konieczne dla zapobieżenia działaniu kwasu nieorganicznego, uwalnianego z materiału lignocelulozowego podczas delignifikacji. Chociaż obecność kwasów w cieczy warzelnej przyspiesza delignifikację, to jednak atakują one celulozę uwolnioną w trakcie procesu. Działanie jonów wodorowych przyspieszające roztwarzanie opisano i zilustrowano w artykule Kleinerta, „Angewandte Chemie”, 44 (1931) str. 788 do 791, zwłaszcza strona 790, lewa kolumna i rysunek 4. Tak więc, proces należy prowadzić w takim zakresie pH, w którym delignifikacja jest stosunkowo mała. Dalsza wada znanego procesu polega na tym, że odparowywanie alkoholu ze zużytej cieczy warzelnej powoduje oddzielenie ligniny w postaci niewodnej, ciemnobrązowej, quasi-stopionej, wysoce plastycznej fazy (opis patentowy St.Zjedn.Am. nr 3 585 104, kolumna 8), która jest trudna do usunięcia z wurnika i nie ma znaczenia handlowego.

Zagadnieniem technicznym, które rozwiązuje wynalazek, jest opracowanie sposobu, w którym w okresie czasu krótszym niż w procesie Kleinerta, opisanym w wymienionej wyżej publikacji, otrzymuje się masę celulo-

zową o dobrej odwadnialności ligniny [składającą się z celulozy o wysokim stopniu polimeryzacji (DP)], z której zawartą w zużytej cieczy warzelnej ligninę można odzyskać w postaci proszku.

Przedmiotem wynalazku jest sposób roztwarzania materiału lignocelulozowego polegający na warzeniu tego materiału z mieszaniną 1 objętości wody i 1–4 objętości metanolu, etanolu lub propanolu, zawierającą sól metalu i ewentualnie niewielką ilość substancji reagującej kwasowo, w temperaturze 130–210°C lub 180–210°C, w ciągu najwyżej 2 godzin, przy czym materiał lignocelulozowy warzy się z co najmniej czterokrotną ilością wodnej mieszaniny.

W przypadku stosowania metanolu jako składnika wodnej mieszaniny jako sól metalu stosuje się chlorek lub azotan magnezu, wapnia lub baru w stężeniu 0,005–1,0 molowym i proces prowadzi się w temperaturze 180–210°C albo siarczan magnezu w stężeniu 0,001–1,0 molowym i wtedy proces prowadzi się w temperaturze 130–210°C, natomiast jeżeli w skład mieszaniny wodnej wchodzi substancja kwasowa, to jako tę substancję stosuje się kwas solny w stężeniu 0,0005–0,008 normalnym.

W przypadku stosowania etanolu lub propanolu jako składnika wodnej mieszaniny jako sól metalu stosuje się również chlorek lub azotan magnezu, wapnia lub baru albo siarczan magnezu, przy czym wszystkie te sole w stężeniu 0,001–1,0 molowym, natomiast jeżeli w skład mieszaniny wodnej wchodzi substancja kwasowa, to jako tę substancję stosuje się kwas solny, siarkowy, azotowy lub fosforowy w stężeniu 0,0005–0,008 normalnym.

Ligninę korzystnie uzyskuje się przez rzutowe odparowanie alkoholu z roztworu produktów rozkładu lignocelulozy pozostałego po oddzieleniu włókien celulozy, dzięki czemu wytrąca się ona w postaci proszku i może być usuwana z pozostałej wodnej pozostałości przez odsączenie lub odwirowanie.

W szczególnie korzystnym procesie prowadzonym sposobem według wynalazku stosunek objętościowy metanolu i wody w mieszaninie rozpuszczalników wynosi 60:40 – 80:20, a warzenie prowadzi się w temperaturze 190–200°C. Gdy roztwarza się drewno z drzew iglastych, takich jak świerk, to otrzymuje się masę zawierającą ciągle jeszcze znaczną ilość hemiceluloz, która jednak zawiera mniej resztkowej ligniny, podczas gdy stopień polimeryzacji (DP) jest większy niż w większości mas otrzymywanych w procesie Krafta. Masę o liczbie Kappa 33 i lepkości według TAPPI (0,5 g) wynoszącej 0,02 Ns/m² otrzymuje się prowadząc warzenie w ciągu zaledwie 30–45 minut. Poddane warzeniu kawałki lignocelulozy łatwo rozdziela się na poszczególne włókna po prostu przez zawieszanie w wodzie, a otrzymana masa daje się łatwo wybielać od początkowej jasności wynoszącej 50% GE do pożądanej jasności 80% i wyższej, podczas, gdy masa z drewna świerkowego przerabiana metodą Krafta, o porównywalnej zawartości ligniny, wykazuje znacznie niższą jasność, zwykle 35% GE.

Roztwór cukru odzyskany po oddzieleniu ligniny ze zużytej cieczy warzelnej jest bogaty w ksylan oraz inne hemicelulozy i zawiera stosunkowo mało glukanu. Większość cukrów występuje w postaci dimerów i oligomerów o niskim ciężarze cząsteczkowym. Można je łatwo degradować do prostych cukrów z niemal ilościową wydajnością na drodze hydrolizy. To, że cukry występują w postaci polimerów cukrów o niskim ciężarze cząsteczkowym chroni je przed dehydratacją podczas warzenia w wysokiej temperaturze i pozwala na wyższy odzysk rozpuszczonych cukrów.

Ciężar cząsteczkowy wytrąconej ligniny (oznaczony metodą chromatografii na żelu i wysokociśnieniowej chromatografii cieczowej) wynosi 300–12000, a średni ciężar cząsteczkowy obliczono na około 3000. Ligninę tę można łatwo oczyszczać przez ponowne rozpuszczenie w acetonie lub innym rozpuszczalniku ligniny i ponowne wytrącenie dodatkiem wody, eteru etylowego, benzenu, n-heksanu lub dwuchlorometanu. Suszenie rozpyłowe roztworu acetonowego w temperaturze 65°C pozwala zwykle otrzymać ligninę w postaci pylistego proszku o jasnej barwie.

Strużyny drewna po zakończeniu procesu warzenia dzielą się łatwo na włókna po zawieszeniu w dobrym rozpuszczalniku ligniny, który usuwa dużą ilość ligniny z włókien. Zazwyczaj proste przemycie gorącą mieszaniną metanolu i wody lub acetonem jest wystarczające dla usunięcia większości ligniny znajdującej się we włóknach. Włókna wytwarzane w taki sposób charakteryzują się także tym, że stopień przemiału zwykle wymagany dla masy do wytwarzania papieru może być osiągnięty przy znacznie zmniejszonym zużyciu energii. Masa celulozowa z drewna jodłowego o wyjściowym stopniu przemiału 750 wymaga zastosowania tylko 4000 obrotów holerdra PPI dla uzyskania produktu o stopniu przemiału 300. Natomiast siarczynowa masa celulozowa o takim samym wyjściowym stopniu przemiału wymaga dla osiągnięcia tego samego celu 7000–9000 obrotów holerdra.

Sposób według wynalazku jest bardziej szczegółowo zilustrowany poniższymi przykładami.

Przykład I. Badania procesu delignifikacji i polidispersyjności przeprowadzono stosując CaCl₂ w stężeniu molowym 0,16 w mieszaninach alkoholu i wody w stosunku objętościowym 80:20, 70:30 i 60:40. Proces warzenia prowadzono w skali laboratoryjnej w ciśnieniowym naczyniu ze stali nierdzewnej o wysokości około 20 cm i średnicy 8 cm. Suszono na powietrzu kawałki drewna jodłowego o zawartości wody wynoszącej

8% umieszczono w porcjach po 10 g w powyższym garnku wraz ze 100 g uprzednio przygotowanego roztworu warzelnego. Zamknięte naczynia ogrzewano do temperatury 200°C w łaźni olejowej i przetrzymywano w tej temperaturze w ciągu określonego okresu czasu. Czas warzenia tak dobierano by uzyskać wolną masę celulozową po zawieszeniu warzonych kawałków drewna w 500 ml acetonu i mieszanii całości z szybkością mniejszą niż 800 obrotów/minutę. Po zakończeniu warzenia naczynia ochładzano i dekantowano ług. Masę celulozową przemywano acetonem i wodą i suszono na powietrzu do stałej wagi. Pobierano próbki dla oznaczenia liczby Kappa i lepkości oraz oznaczano zawartość wilgoci w celu obliczenia wydajności masy celulozowej. Dla wszystkich oznaczeń stosowano metody zgodne z normami TAPPI. Wyniki oznaczeń zestawiono w tablicy 1. Przedstawione dane wykazują wyraźnie, że najbardziej selektywnym środkiem do delignifikacji jest metanol, na co wskazuje wysoka lepkość wyodrębnionej masy celulozowej.

Tablica 1

Roztwór skład	Warzelny stosunek objętościowy	Katalizator CaCl ₂ stężenie molowe	Warunki warzenia		Wydajność masy, %	Liczba Kappa	Lepkość wg. TAPPI (0,5 g) NS/m ² · 10 ⁻³
			czas minuty	temperatura °C			
metanol – woda	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
etanol – woda	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 – woda	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

Przykład II. Proces charakteryzuje się dużą tolerancją wobec znacznych zmian w stężeniu stosowanej soli metalu, o ile pozostałe warunki warzenia pozostaną niezmienione. Twarde drewno można na ogół warzyć przy niższym stężeniu dowolnej z korzystnych katalitycznych soli niż drewno miękkie. Np. drewno osikowe warzy się z chlorkiem lub azotanem wapnia lub magnezu w ciągu mniej niż 30 minut, przy stężeniu molowym 0,025–0,10, podczas gdy stosowanie takiego samego stężenia siarczanu magnezu wymaga odpowiednio 45 minut. Drewno miękkie, takie jak jodłowe, na ogół wymaga wyższego stężenia soli, wynoszącego 0,05–0,20 mola/litr, a w niektórych przypadkach lepsze oddzielenie włókien można osiągnąć przy stężeniu 0,5 m/litr lub wyższym.

Korzystnymi solami są chlorki magnezu i wapnia, charakteryzujące się najniższą ceną i które są dobrze tolerowane w procesie fermentacji, w którym cukry w wodnej pozostałości można przekształcać w alkohol etylowy, drożdże lub inne produkty fermentacji. Siarczan magnezu ma ograniczoną rozpuszczalność w alkoholu i tym samym stężenie tej soli w roztworze jest również ograniczone. Dla zrównoważenia niższego stężenia MgSO₄ wymagany jest czas warzenia dłuższy od przyjętego za dopuszczalny.

W tablicy 2 przedstawiono reprezentatywne dane dotyczące wydajności masy celulozowej i jej właściwości, dla masy pochodzącej z jednego drzewa twardego, osikowego i jednego drzewa miękkiego, jodłowego. Masy otrzymywano w procesie warzenia w mieszaninie w stosunku objętościowym 70:30 metanolu i wody, przy stosunku wagowym stałe drewno:ciecz równym 1:10, w temperaturze 200°C.

Tablica 2

Gatunek drewna	Katalizator		Czas warzenia minuty	Wydaj- ność masy %	Liczba Kappa	Lepkość wg TAPPI-(0,5 g) $10^{-3} \cdot \text{Ns/m}^2$	Stopień polimeryzacji
	Sól	stężenie molowe					
osikowe	MgCl ²	0,01	30	62	27	20	1320
	MgSO ₄	0,05	60	64	35	23	1410
	CaCl ₂	0,01	30	63	30	21	1360
	CaCl ₂	0,10	25	61	16	18,7	1280
	MgCl ₂	0,10	25	59	15	19	1300
	BaCl ₂	0,01	30	69	46	Niewielkie oddzielenie włókien	
jodłowe	MgCl ₂	0,05	30	59	51	17	1200
	MgCl ₂	0,10	30	54	29	18	1270
	MgSO ₄	0,05	60	78	95	Niewielkie oddzielenie włókien	
	CaCl ₂	0,05	30	66	60	20	1320
	CaCl ₂	0,10	30	54	35	19	1300
	Mg(NO ₃) ₂	0,10	45	57	55	23	1410
	Ca(NO ₃) ₂	0,10	45	58	62	29	1570

Wartości stopnia polimeryzacji podane w tablicy 2 oznaczono z lepkości mierzonej zgodnie z normami TAPPI, stosując nomogram opublikowany przez Rydholma na stronie 1120.

Przykład III. Dalsze próby warzenia wykonywano stosując gatunki drewna i roztwory ługujące opisane w poprzednim przykładzie. Roztwór był mieszaniną 70:30 części objętościowych metanolu i wody i zawierał jako katalizator 0,10 mola/litr CaCl₂. Zmienne czasy warzenia i temperatury podano w tablicy 3.

Tablica 3

Gatunek drzewa	Warzenie		Wydaj- ność masy %	Liczba Kappa	Lepkość wg TAPPI (0,5 g) $10^{-3} \cdot \text{Ns/m}^2$	Stopień polimeryzacji
	Czas min.	Temperatura °C				
jodła	15	200	72	103	Włókno nie oddzielone	
	25	200	62	63	28	1550
	35	200	56	46	18	1275
	45	200	52	42	15	1160
	50	190	63	61	28	1500
	80	190	56	40	23	1410
osika	10	200	90	99	Włókno nie oddzielone	
	15	200	73	61	25	1450
	20	200	63	22	21	1360
	25	200	61	16	19	1300
	40	180	63	48	41	1750
	40	190	57	9	21	1360

Ze względu na to, że materiał lignocelulozowy ma różny skład i rodzaj matrycy lignino-węglowodanowej, tak jak jest to u naturalnych materiałów roślinnych, zastosowanie sposobu według wynalazku wymaga dla otrzymania masy celulozowej o optymalnych właściwościach przeprowadzenia pewnej ilości doświadczeń. Pewne wskazówki mogą wypływać z tablicy 4, w której przedstawiono wyniki analizy siedmiu różnych gatunków, przy czym we wszystkich otrzymywano masy celulozowe o wysokiej jakości. Masy celulozowe otrzymywano w uprzednio opisanych warunkach.

Jest zrozumiałe, że opisane warunki służą tylko dla zilustrowania sposobu według wynalazku i nie są warunkami optymalnymi. W tablicy podano właściwości arkuszy czerpanych z masy celulozowej o stopniu prze-

miału 300 według norm Canadian Standard Freeness. Arkusze testowano według norm TAPPI. Masy celulozowe przemywano tylko acetonem w celu wymycia rozpuszczonej ligniny i zawieszano w wodzie przed przepuszczeniem przez sito i wytwarzaniem czerpanych arkuszy.

Tablica 4

Właściwości masy celulozowej z warzenia drewna w mieszaninie 3:7 części objętościowych wody i metanolu, stosunek wagowy drewna do roztworu 1:10, różne temperatury i stężenia CaCl ₂								Właściwości arkuszy czerpanych z przemywanej niebielonej masy celulozowej o stopniu przemiału 300					
Gatunek drewna	CaCl ₂ stężenie molowe	Temperatura °C	Czas minuty	Wydajność %	Liczba Kappa	Lepkość wg TAPPI 10 ⁻³ ·Ns/m ²	Stopień polimeryzacji	Stopień przemiału masy	Liczba obrotów holendra	Wytrzymałość na zerwanie	Wytrzymałość na rozdarcie	Wytrzymałość na przepukli.	Wytrzymałość na zerwanie mierzona metodą Zero-Span
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Osika	0,10	190	40	57	9,4	21	1360	715	2.300	8.800	73	65	16000
Liście z trzciny cukrowej	0,05	190	30	58	12,0	22,5	1390	500	1.300	8.600	66	50	15100
Słoma pszenna	0,10	190	35	55	14	21,5	1365	478	970	9.600	62	52	20050
Brzoza	0,10	190	40	56	20	21	1360	680	1.800	10.700	71	62	18900
Jodła	0,10	200	30	54	35	19	1300	750	4.000	10.800	87	76	19250
Jodła Zachodnia	0,05	200	30	59	30	21	1360						
Jedlica Douglasa	0,10	200	30	54	35	20,5							

Uwaga (do tablicy 4):

* Metoda pomiaru wytrzymałości na rozrywanie O-Span, czyli zero-span, polega na umieszczeniu arkusza lub paska otrzymanej celulozy w zaciskach, pomiędzy którymi odstęp jest równy zero, czyli zaciski te stykają się. Zaciski te są rozciągane. W przeciwieństwie do tego pomiaru, oznaczenie wytrzymałości na zerwanie określa długość arkusza lub paska celulozy, który pęka pod własnym ciężarem.

W tablicy 5 przedstawiono wyniki oznaczeń cukrów, ligniny i masy celulozowej dla produktów otrzymanych z drewna osikowego i jodłowego, opisanych w tablicy 4.

Tablica 5

Gatunek drewna	Substrat	Wydajność masy %	Zawartość ligniny %	Lepkość według TAPPI 10 ⁻³ ·Ns/m ²	Skład węglowodanowy						Całkowita zawartość cukrów %
					GLUC. %	KSYL. %	GAL. %	ARAB. %	MANN. %	GLAC. %	
osikowe	drewno	77,4 ¹⁾	19,7 ²⁾	22 ³⁾	57,9	13	0,5	0,2	3,4	1,0	76,0
	masa	61,0	2,1	19	53,1	3	0,1	ślady	2,2	0,06	58,26
	roztwór	—	16,3	—	0,4	7	0,5	ślady	0,8	0,2	9,1
jodłowe	drewno	72,3	26,5	21	49,9	6	1,8	1,1	11,9	0,8	71,5
	masa	52	2,9	19	43,1	2	—	—	2,5	ślady	47,6
	roztwór	—	23,0	—	1,7	1,4	1	0,6	4,7	0,1	8,9

- 1) Haloceuloza wolna od ligniny,
- 2) Lignina wg Klasona,
- 3) Lepkość FeTNa według Jayme'go

Przykład IV. W związku z podejrzeniem, że sole mogą wchodzić w reakcję wymiany jonowej z drewnem, należało się spodziewać, że we włóknach masy celulozowej część tych soli może być zatrzymywana. Przygotowano masę celulozową w sposób opisany w przykładzie III, po czym poddano ją działaniu silnego środka utleniającego i przemyto odmineralizowaną wodą. Otrzymane roztwory analizowano na zawartość jonów Ca^{++} i Mg^{++} metodą absorpcji atomowej. Uzyskane wyniki zestawiono w tablicy 6.

Tablica 6

Kation	Zawartość procentowa		Gatunek drewna
	w drewnie	w masie celulozowej	
Mg^{++}	0,0215	0,0107	osikowe
Ca^{++}	0,1086	0,0009	
Mg^{++}	0,0052	0,0077	jodłowe
Ca^{++}	0,0651	0,0012	
Mg^{++}	0,0151	0,0015	brzozowe
Ca^{++}	0,0712	0,0453	

Warzenie odbywało się zawsze w mieszaninie 70:30 części objętościowych metanolu i wody zawierającej 0,05 mola/litr MgCl_2 lub CaCl_2 , w ciągu 30 minut. Masę celulozową przemywano jednokrotnie acetonem i 2 x 500 ml wody a następnie suszono na powietrzu i analizowano.

Z tablicy 6 wynika bezspornie, że masy celulozowe zawierały o wiele mniej kationów niż wyjściowe drewno.

Przykład V. Wiadomo jest, że dla szybkiego rozpoczęcia katalizowanej kwasem delignifikacji w wodno-organicznych mieszaninach rozpuszczalników niezbędne jest stosunkowo duże początkowe stężenie jonów wodorowych. Stosowane jako katalizatory sole metali wykazują brak zdolności generowania in situ takiego wysokiego stężenia jonów wodorowych. Dla mieszaniny 70:30 części objętościowych metanolu i wody zawierających 0,05 mola/litr CaCl_2 obserwowano spadek przeciętnej wartości pH z 5,8 do 4,2 jedynie wtedy, gdy roztwór warzelny dodawano do rozdrobnionego drewna. Słabo kwaśny odczyn roztworów po dodaniu do rozdrobnionego drewna jest zjawiskiem dobrze znanym z literatury. Czasami, zwłaszcza w przypadku gatunków nagozależkowych, szybkość delignifikacji może być zbyt wolna i proces niewystarczająco selektywny, w wyniku czego trudno jest uzyskać masę celulozową o małej zawartości ligniny. Stwierdzono, że w takich przypadkach stężenie początkowe jonów wodorowych może być skutecznie zwiększane przez dodanie małych ilości kwasu nieorganicznego, zwłaszcza kwasu o takim samym anionie jaki występuje w stosowanej soli. Dodanie kwasu zwiększa zwykle delignifikację i hydrolizę hemiceluloz, przy czym celuloza jest w dalszym ciągu dobrze chroniona przed działaniem jonów wodorowych przez wbudowaną ligninę. W swoim naturalnym otoczeniu strukturalnym celuloza jest mniej dostępna dla kwasów, gdyż pęcznienie pod wpływem rozpuszczalników jest ograniczone przez matrycę lignino-hemicelulozową. Funkcja i oddziaływanie katalityczne soli metali pozostaje nie zmienione w stosunku do sytuacji, w której nie stosuje się kwasu mineralnego, to znaczy sól metalu jest zarówno czynnikiem generującym jony wodorowe jak i chroniącym celulozę, zwłaszcza w ostatnim stadium warzenia, przed hydrolytyczną solwolizą. Dowody takiego synergistycznego działania znaleźć można w tablicy 7. Stwierdzono, że większe stężenie kwasu skuteczniej zmniejsza ilość pozostającej w masie celulozowej ligniny. Ten rezultat jest osiągnięty kosztem niewielkiego zmniejszenia wydajności masy celulozowej ale bez znaczącego spadku jej lepkości.

Wysuszone na powietrzu rozdrobnione drewno jodłowe warzono przy stosunku wagowym drewno:ciecz równym 1:10 mieszaniną 70:30 części objętościowych metanolu i wody zawierającej podaną ilość katalitycznej soli. Proces prowadzono w temperaturze 200°C . W każdym przypadku czas dogrzewania do powyższej temperatury wynosi 7 minut i mieści się w podanym w tablicy czasie warzenia.

Tablica 7

Katalizator Kwas – normalność	Czas warzenia	Wydaj- ność masy %	Liczba Kappa	Lepkość według TAPPI 10^{-3} , Ns/m ²	Stopień polimery- zacji
Sól – mol/litr					
H ₂ SO ₄ 0,00375	40	45,8	39	3,7	460
MgSO ₄ 0,05	60	78	105	Włókno nie oddzielone	
H ₂ SO ₄ /MgSO ₄	40	51	36	9,5	910
HCl 0,002	40	70	–	Włókno nie oddzielone	
CaCl ₂ 0,05	40	54	44	20	1320
HCl/CaCl ₂	40	56	58	30	1600
HCl 0,002/CaCl ₂	35	58	57	24	1440
HCl 0,004/CaCl ₂	40	53	37	23	1420
HCl 0,0025/MgSO ₄	40	56	51	19,2	1310
HNO ₃ 0,004	45	48	50	4,0	470
Ca(NO ₃) ₂ 0,10	45	58	62	29	1570
HNO ₃ 0,004/Ca(NO ₃) ₂	45	55	37	23	1420
HNO ₃ 0,002/Mg(NO ₃) ₂	45	56	39	25	1450
Drewno osikowe HCl 0,002/CaCl ₂ 0,05	25	58	20	25	1450

Przykład VI. Niniejszy przykład wykonano jako porównawczy.

W celu wykazania, że zastosowanie zgodnie z wynalazkiem soli metali alkalicznych prowadzi do zwiększenia szybkości delignifikacji w porównaniu ze sposobem Kleinerta.

Przeprowadzono porównawcze warzenia stacjonarnie, przy czym czas podgrzewania wynosił 17 minut dla warzenia w temperaturze 190°C, 13 minut dla warzenia w temperaturze 200°C.

Doświadczenia według metody Kleinerta prowadzono stosując mieszaninę etanolu z wodą w stosunku objętościowym 50:50 o początkowej wartości pH 6,0–6,5 (opis patentowy St. Zjedn. Ameryki nr 3 585 104 kolumna 6, wiersz 4 ff).

Zgodnie ze sposobem według wynalazku stosowano metanol, najkorzystniejszy z alkoholi i wodę w stosunku objętościowym 80:20 i CaCl₂ w stężeniu molowym 0,05 m.

Wszystkie masy o liczbie Kappa wyższej od 65 traktowano w ciągu 5 minut chlorynem w temperaturze 50°C przed oznaczeniem lepkości.

Wyniki zestawiono w tablicy 8.

Tablica 8

Sposób	Gatunek drewna	Temperatura warzenia	Czas warzenia	Wydajność masy	Wydajność masy po ekstrakcji alkalicznej	Materiał roślinny %	Liczba Kappa	Lepkość wg TAPPI (0,5%) $10^{-3} \cdot /m^2$	α-celuloza	
									Wydajność %	Lepkość Pa.s ⁻³
Kleinert	Osika	190.	60	70,4	—	nie warzono				
			90	64,4	58,4	0,1	66	21	—	—
			120	63,0	53,0	2,3	36	17	—	—
			150	58,7	46,7	1,5	33	18	40,1	24
Według wynalazku	Osika	190	25	68,8	—	3,2	37	42	—	—
			35	63,6	—	0,4	21	38	47,2	38
			40	61,0	—	—	14	32	—	—
			50	60,4	—	—	10	27	—	—
			65	58,5	—	—	8,6	24	46,5	28
Kleinert	Świerk	200	30	82,8	—	nie warzono				
			60	70,3	—	brak oddzielania włókien				
			90	64,1	53,4	33,7	150	—	—	—
			120	69,9	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	18
			260	51,2	44,8	4,5	65	9,7	—	—
Według wynalazku	Świerk	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	37
			65	57,2	—	0,8	43	35	—	—
			70	55,1	—	—	32	32	—	—
			80	54,4	—	—	25	28,7	—	—

Wartości podane w tablicy wskazują, że ciecz warzelna według wynalazku zapewnia znacznie szybsze rozpuszczenie ligniny niż ciecz według sposobu Kleinerta. Ponadto stwierdzono, że przy użyciu cieczy według wynalazku uzyskuje się wyższą wydajność α-celulozy i lepsze wartości lepkości a także, że celuloza nie jest atakowana przez uwalniające się podczas warzenia kwasy organiczne.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób roztwarzania materiału lignocelulozowego polegający na warzeniu tego materiału z mieszaniną 1 objętości wody i 1–4 objętości metanolu, zawierającą sól metalu i ewentualnie niewielką ilość substancji reagującej kwasowo, w temperaturze 180–210°C, w ciągu najwyżej 2 godzin i oddzielaniu uwolnionych w ten sposób włókien celulozowych, z n a m i e n n y t y m, że materiał lignocelulozowy warzy się z co najmniej czterokrotną w stosunku wagowym ilością wodnej mieszaniny, jako sól metalu stosuje się chlorek lub azotan magnezu, wapnia lub baru w stężeniu 0,005–1,0 molowym, a w przypadku stosowania substancji reagującej kwasowo jako tę substancję stosuje się kwas solny w stężeniu 0,005–0,008 normalnym.

2. Sposób roztwarzania materiału lignocelulozowego polegający na warzeniu tego materiału z mieszaniną 1 objętości wody i 1–4 objętości metanolu, zawierającą sól metalu i ewentualnie niewielką ilość substancji reagującej kwasowo, w temperaturze 130–210°C, w ciągu najwyżej 2 godzin i oddzielaniu uwolnionych w ten sposób

włókien celulozowych, z n a m i e n n y t y m, że materiał lignocelulozowy warzy się z co najmniej czterokrotną w stosunku wagowym ilością wodnej mieszaniny, jako sól metalu stosuje się siarczan magnezu w stężeniu 0,001–1,0 molowym, a w przypadku stosowania substancji reagującej kwasowo jako tę substancję stosuje się kwas solny w stężeniu 0,0005–0,008 normalnym.

3. Sposób roztwarzania materiału lignocelulozowego polegający na warzeniu tego materiału z mieszaniną 1 objętości wody i 1–4 objętości etanolu lub propanolu, zawierającą sól metalu i ewentualnie niewielką ilość substancji reagującej kwasowo, w temperaturze 130–210°C, w ciągu najwyżej 2 godzin i oddzielaniu uwolnionych w ten sposób włókien celulozowych, z n a m i e n n y t y m, że materiał lignocelulozowy warzy się z co najmniej czterokrotną w stosunku wagowym ilością wodnej mieszaniny, jako sól metalu stosuje się chlorek lub azotan magnezu, wapnia lub baru albo siarczan magnezu w stężeniu 0,001–1,0 molowym, a w przypadku stosowania substancji reagującej kwasowo jako tę substancję stosuje się kwas solny, siarkowy, azotowy lub fosforowy w stężeniu 0,0005–0,008 normalnym.