



SUOMI—FINLAND
(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

[B] (11) KUULUTUSJULKAISU
UTLÄGGNINGSSKRIFT 69131

C (45) Julkaisu päivänä 10.12.1985
Patentti julkaistiin

(51) Kv.lk.4/Int.Cl.4 D 21 C 3/20, C 08 B 1/00, C 13 K 13/00

(21) Patenttihakemus — Patentansökning	811894
(22) Hakemispäivä — Ansökningsdag	17.06.81
(23) Alkupäivä — Giltighetsdag	17.06.81
(41) Tullut julkiseksi — Blivit offentlig	21.12.81
(44) Nähtäväksi panon ja kuul.julkaisun pvm. — Ansökan utlagd och utskriften publicerad	30.08.85
(86) Kv. hakemus — Int. ansökan	
(32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus — Begärd prioritet	20.06.80
Sveitsi-Schweiz(CH) 4737/80 Toteennäytetty- Styrkt	

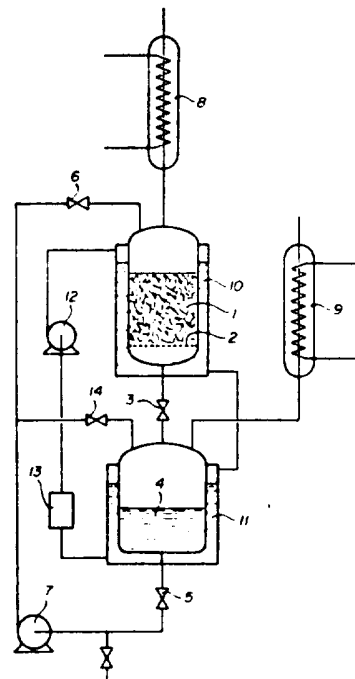
- (71) Neste Oy, Keilaniemi, 02150 Espoo, Suomi-Finland(FI)
- (72) Jean-Pierre Armanet, Onex, Allan Åke Johansson, Meyrin, Sveitsi-Schweiz(CH)
Jean-Pierre Sachetto, Saint-Julien en Genevois, Jean-Pierre Michel,
Ferney-Voltaire, Hervé Tournier, Valleiry, Alain Roman, Bossey,
Ranska-Frankrike(FR)
- (74) Forssén & Salomaa Oy
- (54) Menetelmä puun ja muiden lignoselluloosatuotteiden delignifioimiseksi -
Förfarande för delignifiering av trä och andra lignocellulosaprodukter

(57) Tiivistelmä

Keksinnön kohteena on menetelmä lignoselluloosamateriaalien delignifioimiseksi ja sen komponenttien erottamiseksi tehokkaasti toisistaan. Mainittuja materiaaleja keitetään vesipitoisessa happamassa väliaineessa fenoliyhdisteiden läsnäollessa. Kun puhdistettu selluloosa on eristetty suodattamalla, nestefaasi erottuu kahdeksi kerrokseksi: pentosaanirikkaaksi vesikerrokseksi sekä fenoli- ja ligniinirikkaaksi orgaaniseksi kerrokseksi, joka antaa tislauksen ja jäähdytyksen pyrolyysin kautta fenoleja määrän, joka on ainakin yhtä suuri kuin delignifioinnissa käytetty fenolimäärä.

(57) Sammandrag

Uppfinningen avser ett förfarande för delignifiering av lignocellulosamaterial och för effektiv avskiljning av dess komponenter från varandra. Nämda material kokas i ett vattenhaltigt surt medium i närvaro av fenolföreningar. När den reade cellulosa har isolerats genom filtrering, skiljer sig vätskefasen i två skikt: i ett pentosanrikt vattenskikt samt i ett fenol- och ligninrikt organiskt skikt, som genom destillering och pyrolys av resten ger fenoler i en mängd som är åtminstone lika stor som den vid delignifieringen använda fenolmängden.



Menetelmä puun ja muiden lignoselluloosatuotteiden delignifioimiseksi
Förfarande för delignifiering av trä och andra lignocellulosaprodukter

Keksintö koskee puun ja muiden lignoselluloosatuotteiden delignifioimista fenolin, fenoliseosten ja muiden fenolisten aineiden läsnäollessa. Keksintö koskee myös yleensä puun aineosien saattamista erilleen ja erikoisesti puun selluloosan ja pentoosien erottamista toisistaan ja lopuksi fenolien erottamista ligniininistä.

Fenolin ja muiden fenolimaiset ominaisuudet omaavien yhdisteiden käyttö hemiselluloosan (pentosaanit) ja ligniinin erottamiseksi puusta on tunnettua esimerkiksi paperin valmistukseen riittävän puhtaan selluloosan saamiseksi. Siten esimerkiksi SCWEERS (Chemtech. 1974, 491; Applied Polymer Symposium 28, 277 (1975) suosittelee käytettäväksi yhtä osaa kohti sahajauhoa 4 osaa fenolia, jossa on 10 % vettä hapotettuna 0,05 %:lla HCL tai 2 %:lla oksaalihappoa, ja seoksen kuumentamista 3 tunnin ajan 160-170°C:ssa autoklaavissa. Näissä olosuhteissa hän saavutti nestefaasin erotettuaan selluloosasaantoja, jotka olivat suuruusluokkaa 40-60 % käsitellyn puun painosta selluloosan K-luvun (Kappa) ollessa luokkaa 40-100. Kappa-luku, jota paperiteollisuus käyttää delignifioidun selluloosan laadun ilmoittamiseen, viittaa muun muassa selluloosan ligniinipitoisuuteen delignifioinnin jälkeen ja tämä pitoisuus vastaa likimäärin arvoa $K \times 0,15$ (Tappi T - 236 m - 60, 1960). Tässä menetelmässä fenoli voidaan korvata pyrolyysituotteilla "fenoliligniininistä" eli tuotteesta, joka muodostuu fenolista ja ligniininistä delignifioitaessa puuta fenolilla (saksalainen patenttijulkaisu OS 2 229 673). Normaalisti tämä fenoliligniini, joka sekoitetaan lähtöainefenoliin, erotetaan delignifioidusta selluloosasta valuttamalla suodattimessa ja pesemällä orgaanisella liuottimella delignifiointivaiheen päätyttyä.

Lisäksi muita fenolisia tuotteita, kuten erilaisia ksylenoleja, katekolia, resorsinolia, hydrokinonia, naftoleja ja naftaleenidioleja on käytetty puun delignifioimiseen puun suhteen 2 %:n väkevyydessä ja kuumentamalla (vesiväliaineessa käyttäen 1/1 puu-vesi-suspensiota) 90 minuuttia 175°C:ssa ja sen jälkeen uuttamalla

dioksaani-vesiseoksella (WAYMAN & LORA, Tappi 61 (6), 55 (1978)). Näissä olosuhteissa on ilmoitettu saatavan luokkaa 60 % olevia selluloosasaantoja jäännösligniinipitoisuudella 4,6 % (β -naftolia käytettäessä).

5

Edelleen APRIL et al (Tappi 62 (5), 83 (1979)) selostavat mäntypuun kuumentamista 205°C:een fenoli-vesiseoksen läsnäollessa (1:1, 15 osaa) käsittelyn antaessa selluloosaa, jossa ei ole enempää kuin 3 % ligniiniä. Tämän viitejulkaisun mukaan puhtaan selluloosan saannot ovat luokkaa 40 %.

10

Edellä kuvatut tekniikan tasoon kuuluvat menetelmät ovat epäilemättä mielenkiintoisia, koska ne tekevät mahdolliseksi välttää klassilliset delignifiointiolosuhteet (Kraft, sulfiittiprosessi jne.), jotka vaativat vaikeasti kierrätettävien ja suuriin saastumisongelmiin johtavien rikkiyhdisteiden käyttämistä. Niissä on kuitenkin joitakin haittoja, jotka liittyvät erikoisesti tarpeeseen toimia yli 100°C:een lämpötiloissa (ongelmia, jotka johtuvat painetta kestävien ja vuotamattomien reaktorien käyttötarpeesta, hemiselluloosan hydrolyysin aikana vapautuvien pentosaanien hajoamisesta furfu-

15

20

25

raaliksi ja myöhemmästä hartsautumisesta, delignifioinnin tuloksena olevasta fenolin ja ligniinin reaktiosta ja pentoosien hajoamistuotteista), jolloin esiintyy käytettäviin fenoliliuottimiin liittyviä talteenotto- ja takaisinkierätysvaikeuksia.

Keksinnön mukainen menetelmä poistaa nämä haitat ja aikaansaa lisäksi muita odottamattomia ja yllättäviä etuja kuten jäljempänä havaitaan. Keksintö käsittää lignoselluloosamateriaalin refluksoinnin sellaisen seoksen läsnäollessa, jossa on vähintään 4 paino-

30

35

osaa laimeata vesipitoista happoa, jonka pH ei ylitä arvoa 1-1,5 ja vähintään 0,4 paino-osaa fenolia tai fenoliyhdisteiden seosta. Refluksointi tarkoittaa tosiasiaassa kuumentamista vallitsevan paineen refluksointilämpötilassa, esimerkiksi 90-110°C:ssa ylläpitämällä samalla riittävää sekoitusta tai nesteen vaihtamista kiintoaineen ympärillä hyvän kontaktin aikaansaamiseksi ja kiinteän aineen uuttamista jatkuvasti nesteellä tehokkaiden olosuhteiden aikaansaamiseksi ligniinikomponentin liuottamiseksi ja hemiselluloosan hydrolysoimiseksi. Vaihtoehtoisesti aikaansaataessa

nesteen liike yksinkertaisesti kiehuttamalla se voidaan saattaa jatkuvasti kosketukseen hienojakoisessa muodossa olevan kiinto-
aineen kanssa ja poistaa siitä esimerkiksi kierrättämällä sulje-
tussa piirissä pumpun avulla. Koska sellaisen nesteseoksen refluk-
sointilämpötila on noin 100°C ulkoilman paineessa, reaktion kannal-
5 ta ei ole välttämätöntä käyttää paineenkestävää autoklaavia, mikä
on tärkeä taloudellinen tekijä.

Vesipitoisen hapon laatu ei ole kriittillinen, mikäli se on vahva
10 happo. Siten sellaiset mineraalihapot kuten H_2SO_4 , HCl , H_3PO_4 ja
sentapaiset ovat sopivia, joskin suolahappo on suositeltavin.
Haluttaessa voidaan käyttää myös vahvoja orgaanisia happoja,
esimerkiksi oksaalihappoa, bentseeni-sulfonihappoa ja muita aro-
maattisia sulfonihappoja, trikloorietikkahappoa jne. yleensä hyvin
15 veteen liukenevia happoja, joiden pH on alle 2. Mieluimmin käyte-
tään suolahappoa, jonka väkevyys on välillä 0,5-5 %, edullisesti
välillä 1-3 paino-%.

Tässä vaiheessa tulkoon mainituksi, että vesipitoisen fenolin käyt-
20 tö happokatalyyttien läsnäollessa puun ja muiden kasvisaineiden
delignifioimiseksi on mainittu vanhoissa viitejulkaisuisissa vuodel-
ta 1919 (saksalaiset patentit 326.705 ja 328.783, HARTMUTH). Näissä
viitejulkaisuisissa on sanottu, että sopivat katalyytit sisältävät
tiettyjä mineraali- ja orgaanisia happoja ja muita toiminta-olosuh-
25 teissa happoja aikaansaavia yhdisteitä kuten AlCl_3 , CuCl_2 , SnCl_4 ,
 TiCl_3 , nitrofenoli, kloorifenoli jne. Näiden katalyyttien määrien
sanotaan olevan "enemmän tai vähemmän" viitejulkaisussa 328.783
ilman tarkempaa määrittelyä, kun taas viitejulkaisussa 326.705
määritellään, että katalyytti sisältää 0,01 % HCl -liuosta. Esillä
30 olevan keksinnön keksijät ovat todenneet, että sellaisen laimean
happoliuoksen (pH yli 2) ollessa katalyyttinä ei ollut mahdollis-
ta (100°C :ssa tavallisessa paineessa) delignifioida kunnollises-
ti lignoselluloosamateriaaleja kuten esillä olevan keksinnön esi-
merkeissä tullaan näkemään. Sen lisäksi mainituissa viitteissä
35 ei ole myöskään osoitettu, että toimimalla niissä annettujen vih-
jeiden mukaan voitaisiin delignifioidusta selluloosasta erottaa
toisaalta sokereita lähtömateriaalin hemiselluloosajakeen hydro-
lyysistä ja toisaalta ligniinin hajoamisesta syntyviä fenoleja.

Tosiasiasa viitteet pikemminkin ilmoittavat sen, että sen jäl-
keen kun alkuperäinen fenolireaktioaine on otettu talteen tislaa-
malla, jäljelle jää jäännös, joka muuttuu kovaksi hartsiksi. Tämä
on vahva osoitus siitä, että furfuraalia on muodostunut ja reagoi-
5 nut ligniinin hajoamistuotteiden kanssa. Keksinnön mukaisessa mene-
telmässä päinvastoin komponenttien haluttu erottaminen voidaan
saavuttaa erinomaisissa olosuhteissa kuten jäljempänä nähdään.

Mainittakoon myös, että esillä olevassa keksinnössä yli 5 % happo-
10 väkevyydet vesifaasissa ovat joko hyödyttömiä tai jopa vahingollisia.
Jos esimerkiksi reaktio suoritetaan väkevällä hapolla, sanokaamme
vaikka 10 % HCl, voi tapahtua epäsuotavia reaktioita kuten tuottei-
den osittaista hajoamista ja hartsautumista ja saantohäviöitä.
Ilmeisesti sellaiset olosuhteet tullaan välttämään paitsi tapauksis-
15 sa, joissa halutaan erikoisvaikutuksia.

Fenolina ja muina fenolisina yhdisteinä keksinnössä voidaan käyttää
paitsi hydroksybentseeniä ja useimpia kaupallisesti saatavia fenole-
ja, erityisesti seuraavia yhdisteitä: p-kresoli ja o-kresoli (kreso-
20 leilla on se lisäetu, että ne ovat reaktion lopussa saostettavissa
reaktioseoksesta lisäämällä Ca^{++} -ioneja), guajakoli, 4-etyylifenoli,
2,4-ksylenoli, 4-metyyliguajakoli, 4-etyyliguajakoli, 2-etyyli-
guajakoli, 4-vinyyliguajakoli, 4-propyyliguajakoli, eugenoli, 1,3-
dimetoksi-pyrogalloli, vanilliini, 1,3-dimetoksi-5-metyylipyrogalloli,
25 trans-iseoeugenoli, katekoli, phloroglusinoli, pyrokatekoli, homo-
katekoli jne. ja mikä tahansa tällaisten fenolien seos ja myöskin
seokset fenolituotteista, jotka syntyvät fenoliligniinin pyrolyy-
sissä, viimeksimainitun ollessa, kuten jo on mainittu, tuote feno-
lin (tai muiden fenolisten yhdisteiden) reaktiosta hajonneen ja
30 liuenneen ligniinin kanssa, joka ligniini on vuorostaan tuotettu
delignifioitaessa puuta fenolin (tai fenolien seosten) läsnäollessa.
Sen lisäksi esillä olevassa keksinnössä voidaan edullisesti käyt-
tää fenoli-ligniiniä itseään joko yksinomaan tai fenolien materiaa-
lin osana (edellyttäen, että se ei ole liiaksi hartsautunut reak-
35 tiossaan hemiselluloosan hydrolyysin tuottamien pentoosien lämpö-
hajoamistuotteiden, esimerkiksi furfuraalien kanssa). Vielä mai-
nittakoon yksi keksinnön odottamattomista eduista: käytetyissä
suhteellisen kohtuullisissa refluksointilämpötiloissa puun pento-

sien hydrolyysi fenolin läsnäollessa tapahtuu optimaalisissa olosuhteissa poikkeuksellisen korkealla saannolla ja täten saadut pentoosit läpikäyvät vain minimaalisen hajoamisen. Tuloksena fenoli-ligniinin hartsautumistaso on alhainen ja sitä voidaan käyttää uudelleen useita reaktiokertoja ilman liian suurta pudotusta delignifiointitehossa. Tämä piirre on huomattava etu tunnettuun tekniikan tasoon verrattuna, jossa tosiasiallisesti käytetyissä luokkaa 160°C tai yli olevissa lämpötiloissa fenoli-ligniini kovettuu nopeasti ja menettää siten suotuiset ominaisuutensa delignifiointiliuottimena.

Sitäpaitsi työskentely olosuhteissa, jotka estävät pentoosien hajoamisen, on toinen etu, koska ne voidaan ottaa talteen jälkeensä käyttettäväksi myöhemmin tässä selityksessä esitettävällä tavalla.

Ainakaan ei ole millään tavalla tarpeellista, ja tämä on yksi tämän keksinnön tärkeimmistä ja odottamattomimmista eduista, reaktiokierron päätyttyä valuttamalla tapahtuvan puhdistetun selluloosan erottamisen jälkeen tislata ligno-fenolifaasia fenoliseoksen talteenottamiseksi uuden puujauhoerän delignifioimista varten. Riittää kun eristää suodattamalla toisaalta delignifioitu selluloosa ja toisaalta yhdistetty vesi- ja orgaaninen faasi, jälkimmäisen sisältäessä vielä reagoimattoman fenolin ja fenoli-ligniinin, tämän yhdistelmän ollessa suoraan uudelleen käytettävissä seuraavaa delignifiointioperaatiota varten tuoreen kasvismateriaalierän lisäämisen jälkeen. Tämä kierrätys voi jatkua kunnes vesifaasi tulee erittäin väkeväksi pentoosien suhteen (noin 200 g/l asti). Tässä vaiheessa on ilmeistä, että vesipitoinen liuos on pantava syrjään liuenneiden pentoosien talteenottoa varten ja tässä vaiheessa myöskin fenolien kanssa sekoittunut fenoli-ligniinifaasi on pantava syrjään, koska se on menettänyt osan tehostaan delignifiointiliuottimena johtuen yliväkevyydestä ja likaantumisesta pentooseista hartsautumisella syntyneillä tuotteilla. Tässä on kuitenkin vielä eräs keksinnön etu, koska tämä ligniini-fenolifaasi voi sitten tuottaa tislauksen ja pyrolyysin avulla erinomaisen saannon puusta peräisin olevia fenoleja (seoksena, joka täydellisesti sopii esillä olevaan prosessiin), mikä tekee keksinnön riippumattomaksi ulkopuolisista fenolilähteistä ja tuottaa vieläpä ylimäärin fenoleja ja muita fenoliyhdisteitä.

- Täten keksintö tekee mahdolliseksi tuottaa poikkeuksellisen taloudellisissa olosuhteissa ja erinomaisilla saannoilla erittäin puhdasta selluloosaa (vieläpä korkean ligniinipitoisuuden omaavista lignoselluloosat tuotteista), pentooseja, jotka voidaan helposti erottaa ja jotka ovat käyttökelpoisia erilaisiin tarkoituksiin, ja fenoleja, joista osa voidaan luonnostaan kierrättää prosessissa ja lopuosa voidaan käsitellä tavanomaisilla tavoilla (tislaus, uutto jne.) erilaisten komponenttien eristämiseksi siitä tulevaa käyttöä varten.
- 10 Esillä olevan keksinnön mukaisessa menetelmässä hapotetun veden määrä suhteessa hienoksi jauhettuun lignoselluloosamateriaaliin (puulastut tai puupöly, olkisirppu viljakasveista, riisistä ja erilaisista ruohokasveista, kuoritut maissintähkät ja yleensä kaikki tuoreet tai kuivat lignoselluloosamateriaalit) ei ole erityisen kriitillinen. Siten tärkeä huomioonotettava näkökohta on tehokkaan sekoitusvaikutuksen ylläpitäminen, mikä johtaa hyvään ja jatkuvasti uusiutuvaan kosketukseen delignifioitavan kiintoaineen ja delignifiointiliuoksen välillä. Tämä vaikutus voidaan aikaansaada refluksointisekoituksella tai perkoloitivaikutuksella veden kiehumispisteessä ja hyvän refluksoitivaikutuksen varmistamiseksi veden osuuden kiintoaineen suhteen täytyy olla riittävä hyvin virtaavan väliaineen, nimittäin mainitun kiintoaineen vapaan dispersion aikaansaamiseksi hapotetussa vedessä. Yleisesti ottaen riittää 4 paino-osaa vesipitoista nestettä suspendoidun kiintoaineen yhtä 25 paino-osaa kohti, mutta haluttaessa voidaan toimia suuremmilla nestemäärillä, esimerkiksi 5-50 osaa nestettä. Ei kuitenkaan ole käytännöllistä käyttää hyvin suuria nestemääriä bulkkiongelmien takia. Olisi myös muistettava, että hyvä kosketus kiintoaineen ja nesteen välillä voidaan varmistaa sekoittamalla viimeksimainittua sekoittimella tai kierrättämällä jatkuvasti pumpun avulla hienoksi- 30 jauhetun kiintoainepatjan läpi.

- Mitä tulee delignifiointioperaatioon tarvittavan fenolin tai fenolien määrään niin jälleen voidaan todeta, että se ei ole kriittinen edellyttäen, että sitä käytetään riittävästi varmistamaan puun hyvä delignifioituminen. Jos siten 4 osaa fenolia tai fenolien seosta on yleensä riittävä hienoksijauhetun lignoselluloosamateriaalin 10 osaa kohti, voidaan haluttaessa käyttää enemmän fenolia,

nimittäin 10,20 tai jopa 50 osaa fenolia. Aluksi saattaa näyttää houkuttelevalta käyttää paljon fenolia ja paljon vesifaasia, koska siinä tapauksessa nestefaasia voi kierrättää useampia kertoja ennen-
kuin se täytyy panna syrjään hyödyllisten pentoosien ja fenolin
5 uuttamiseksi siitä. Kuitenkin tämä ilmeinen etu on tosiasiaassa melko harhaanjohtava, koska jos kiinteän aineen suhde reaktioväliaineen kokonaistilavuuteen on pienempi, kunkin kierron saanto vähenee vastaavasti ja kokonaissaanto tietyn kierrosmäärän jälkeen ei ole oleellisesti muuttunut.

10

Siitä johtuen keksintöä yleensä sovellettaessa käytetään mieluummin yhtä osaa kohti hienonnettua lignoselluloosamateriaalia 3-6 paino-
osaa fenolia ja 4-10 paino-osaa laimeaa vesipitoista suolahappoa, esimerkiksi 1,5-2 % HCl. On myös suotavinta, että painosuhte vesi/
15 fenoli on yli yksi ja edullisesti luokkaa 3:2 tai 2.

20

Yleisesti klassillisessa säiliössä (lasi, pullo tai ruostumaton reaktori) sekoitetaan hienoksijauhettu lignoselluloosamateriaali (esimerkiksi purut, hiutaleet tai pöly) laimennetun hapon ja feno-
lin kanssa ja seosta kuumennetaan 1-8 tuntia sen keittämiseksi.
Kuitenkin voidaan käyttää myös monimutkaisempaa laitteistoa kuten jäljempänä nähdään. Yleensä 2-4 tunnin refluksointi on riittävä, mikä on yksi keksinnön lisäetu tunnettuun tekniikkaan nähden, jossa kuumennusajat (paineen alaisena) ovat paljon pidempiä. Kun refluk-
25 sointijakso on keskeytetty, kiintoainejäännös suodatetaan ja valutetaan sen koostuessa hyvin puhtaasta selluloosasta (K-arvo luokkaa 30-100) saannon ollessa likimain 80-90 % teoreettisesta (100 %:n saanto tarkoittaa näytteessä olevan selluloosan teoreettista kokonaismäärää), ja se pestään lämpimällä vedellä, joka on
30 mahdollisesti tehty alkaliseksi NaOH:lla tai KOH:lla, ja/tai veden kanssa yhteensopivalla liuottimella (esimerkiksi asetonitai metanoli), kaikkien siihen tarttuneiden fenolijäännöksiä poistamiseksi. Sitten nestefaasi, laimea happo plus lähtöfenoli plus näytteen delignifioinnilla juuri valmistettu fenoli-ligniini otetaan jälleen ja palautetaan takaisin tuoreen puupölyerän kanssa.
35 Tätä kiertojaksoa voidaan toistaa ainakin neljä kertaa delignifiointitehon ja saadun selluloosan puhtauden vähentyessä vain hietaasti.

Kun joukko kiertoja on suoritettu, pentosaaneilla kuormitettu vesifaasi erotetaan lignofenolifaasista yksinkertaisella dekantoinnilla. Pentoosit uutetaan sitten vesiliuoksesta tavanomaisella tavalla tai haluttaessa liuos voidaan suoraan lämpökäsitellä pentoosien muuttamiseksi furaanijohdannaisiksi. Tämä vesiliuos voidaan alistaa myös käymiselle (proteiinien, alkoholien jne. valmistamiseksi), jolloin vesifaasiin liuennut fenoli poistetaan etukäteen (esimerkiksi uuttamalla tai tislamalla).

- 10 Orgaaninen faasi tislataan ensin, mikä tekee mahdolliseksi ottaa talteen tärkeä määrä puhdasta fenolia ja ligniinistä saatujen fenolien seosta. Sitten tislamaton jäännös pyrolysoidaan, mikä tuottaa lisää fenoleja ja huokoista hiilijätettä, joka on hyödyllistä polttoaineena tai adsorptiohiilenä samoin kuin haihtuvia
- 15 aineita (kaasuja), jotka voidaan myös polttaa.

On lisättävä, että lignoselluloosapanoksen delignifioinnin lopussa on mahdollista sen jälkeen kun fenolifaasi on erotettu vesifaasista jäädyttämällä, saattaa se lämmittämisen jälkeen uudelleen kosketukseen valutetun delignifioitun selluloosan kanssa siihen vielä adsorboituneiden fenolisten aineiden uuttamisen vahvistamiseksi. Sen jälkeen kun delignifioitua selluloosaa on edelleen "kuumahuuhdeltu" vesipitoisen faasin avulla, jälkimmäisen havaitaan muodostavan jäädytyksen jälkeen uuden fenolia sisältävän kerroksen, joka

25 voidaan erottaa dekantoimalla. Sellainen "huuhtelu"-operaatio voidaan toistaa vielä kerran tai useammin mikäli halutaan. Täten on mahdollista tällä keinolla edelleen vähentää selluloosan pesemiseen reaktion lopussa käytettävän liuottimen (tai alkalisen veden) kokonaismäärää ja tästä syystä lisätä fenolien talteenottoastetta vesifaasista.

30 faasista.

Vedettäessä lyhyt yhteenveto esillä olevalla keksinnöllä on seuraavat edut tunnetun tekniikan tasoon verrattuna:

- 35 a) Kohtuullinen reaktiolämpötila, joka sallii reaktorien toimia kosketuksessa normaali-ilmanpaineeseen.
- b) Erinomainen tehokkuus pentosaanien liuottamiseksi vesifaasiin (saannot voivat saavuttaa 98 %) ja helppo mahdollisuus tuloksena olevien pentoosien talteenottoon ja edelleenkäyttöön.

- c) Näiden pentoosien hyvin kohtuullinen hajoamisaste käytetyissä lämpötiloissa ja siitä johtuen minimaalinen hartsien muodostuminen fenoleista, jotka reagoivat mainittujen hajoamistuotteiden kanssa, joista mainitut fenolit voidaan helposti talteen-
5 ottaa niiden määrän jopa ylittäessä alkuperäisen määrän.
- d) Menetelmään sisältyvien kolmen avainfaasin helppo erottaminen: kiinteä faasi, nimittäin korkean puhtausasteen selluloosa, vesifaasi, jossa on korkea pentosaanipitoisuus ja orgaaninen lignofenolifaasi, jonka tislauksen ja edelleen pyrolyysi tuottaa huomattavan määrän hyödyllisiä tuotteita.
10
- e) Täysi hyöty puun aineosista häviöiden pysyessä minimissä. Klassillisissa menetelmissä pentosaaneista hukataan enemmän tai vähemmän.
- f) Korkea selluloosan laatu ja erinomaiset puhdistussaannot.
- 15 g) Menetelmän riippumattomuus lähtöaineiden suhteen. Fenolin alkuperäisen lisäyksen jälkeen operaatioita voidaan jatkaa talteenotetuilla fenoleilla vailla tarvetta ulkopuoliseen fenolilisäykseen. Edelleen energian kannalta katsottuna talteenotetun hiilijätteen ja haihtuvien kaasujen käyttö antaa riippumattomuuden
20 menetelmälle, joka ei käsitä haihdutusvaiheita tai suurien nestemäärien väkevöimistä.
- h) Toistuva nestefaasin takaisinkiekkerrättäminen useiden lignoselluloosamateriaalierien perättäistä delignifioimista varten tuottaa useiden kiertojen jälkeen vesifaasin, jonka sokeripitoisuus
25 on hyvin korkea.
- i) Pyrolysoimaton ligniini voidaan käyttää suoraan polttoaineena (ei saastuttava, koska se on rikkivapaa ja mineraaleja lukuunottamatta pientä tuhkamäärää), fenolilähteenä tai lähtöaineena polymeerihartsien valmistusta varten.
- 30 j) Mahdollisuus käyttää laajaa valikoimaa lignoselluloosajätteitä (puu, ruhotuotteet, lehdet, sellumassajätteet, oljet, kuoret jne) tuoreena tai kuivassa tilassa, reaktion tarvitseman veden ollessa helposti sovitettavissa lähtöaineessa jo olevan kosteuden mukaan. Täten esimerkiksi juuri uutettuja sokeriruo'on var-
35 sia (tuore bagassi) voidaan käyttää yhtä hyvin kuin kuivia var-
sia (kuiva bagassi) reaktorissa olevan veden määrän ollessa toisessa tapauksessa suurempi kuin ensimmäisessä.

Lisäviitejulkaisujen olemassaolo, joiden kohde jossain määrin liittyy esillä olevaan keksintöön, voidaan vielä mainita yleisenä taustana tekniikan tasolle: US-patetti 3.776.897 koskee orgaanisen liuottimen lisäämistä puun delignifiointiin käytettyyn edeltäkäs-

5 happamaksi tehtyyn sulfiittikeittoneesteeseen, jolloin liuotin saattaa ensiksi hemiselluloosan erottumaan, jota seuraa liuenneita sokereita sisältävän vesifaasin ja ligniiniä sisältävän orgaanisen faasin erottuminen. Vaikka joitakin mahdollisia analogioita tähän erotusprosessiin sisältyvien operaatioiden ja esillä olevan keksinnön käytännöllisen toimeenpanon välillä olisikin, niin on ilmeistä,

10 että viitteen opetukset eivät tee esillä olevaa keksintöä ilmeiseksi. Kemiallisessa teollisuudessa on todellakin sinänsä hyvin tunnettua komponenttien selektiivinen uuttaminen saattamalla liuos erottumaan kahdeksi ei-sekoittuvaksi faasiksi ja esillä olevaan

15 keksintöön nähden viitejulkaisu ei paljasta sen enempää kuin mikä tahansa kokeellisen kemian oppikirja. Viitejulkaisun yleinen sovelutusalue, nimittäin alkalisen sulfiittikeittoneesten tekeminen happamaksi, liuottimen lisääminen sen jälkeen, pentosaanien lähes mitätön hydrolyysiaste jne. ei missään tapauksessa muodosta alan

20 ammattimiehelle käyttökelpoista opastusta esillä olevan keksinnön saavuttamiseksi.

Toinen viitejulkaisu, ranskalainen patentti 1.430.458 on sisällöltään hyvin samantapainen kuin edellä mainittu US-patentti eikä

25 myöskään tee alan ammattimiehelle mahdolliseksi päätyä esillä olevaan keksintöön. Sen lisäksi kolmas viitejulkaisu, brittiläinen patentti 341.861 koskee lignoselluloosamateriaalien alkaalisten keittoliuosten haihdutuksesta tuloksena olevien jätteiden tislauks-

30 ta 300°C:ssa. Sellaiset jätteet, joissa on paljon pentosaaneja ja vähän ligniiniä (katso sivu 1, rivit 60-85) antavat tislauksessa seoksia hapoista, hiilivedyistä, fenoleista, furfuraalista ja erilaisista kaasusta, mikä ei näytä paljon eroavan yksinkertaisesta puun tislauksesta (paitsi metanolia). Lopuksi viimeinen viite

(Tappi 52, 486-488 (1969)) koskee puun delignifioinnista peräisin

35 olevan sulfiittinesteen jäännöspentoosien muuttamista furfuraaliksi. Olennaista on, että tämä viite ei näytä opettavan mitään asiaa, jota voitaisiin analogisesti käyttää esillä olevaan keksintöön päättymiseksi.

Seuraava esimerkit havainnollistavat keksintöä yksityiskohtaisemmin.

Esimerkki 1

- 5 Palautusjäähdyttäjällä varustettuun 250 ml pyrex-pulloon panostettiin seuraavat aineosat: 10 g pyökkipuista sahanpurua, kosteuspitoisuus 10 % (koostumus: 17,25 % pentosaaneja, 53,6 % selluloosaa, 27,4 % ligniiniä ja 1,2 % tuhkaa), 40 g fenolia ja 60 ml 1,85 % HCl (pH 0,3). Seosta refluksoitiin 4 tuntia, jonka jälkeen kiintoaine
- 10 valutettiin kuivaksi Büchner-suppilossa ja pestiin lämpimällä vedellä ja asetonilla. Saanto 4 g, 78 %; K (Kappa = 40; ligniinipitoisuus = 6 % (analyysi standardimenetelmällä Tappi T-122 OS-74)).

- Jäähdytyksen jälkeen suodos selluloosan erottamisesta erottui kah-
- 15 teen faasiin, jotka erotettiin dekantoimalla erotussuppilossa. Ylempi vesifaasi analysoitiin julkaisun LISOV & YAROTSKII (Izvest. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim (4), 877-88 (1974)) ja sen osoitettiin sisältävän 1,47 g (85 %) pentooseja ja 0,43 g (8 %) glukoosia yhdessä pienen määrän kanssa liuennutta fenolia. Orgaaninen faasi (42 g)
- 20 sisälsi pääosan delignifiointifenolista ja liuenneena puun delignifioinnista tuloksena olevan fenoli-ligniinin. Merkittäviä määriä fenolia otettiin talteen myös selluloosan pesuista.

Esimerkki 2

- 25 2 litran pulloon varustettuna kuten esimerkissä 1 pantiin 100 g pyökin sahanpurua (koostumus esimerkissä 1), 400 g fenolia ja 600 ml 1,85 % suolahapon vesiliuosta. 4 tunnin keittämisen jälkeen kiintoaine valutettiin Büchner-suppilossa ja pestiin lämpimällä 1,85 %
- 30 HCl:lla, kunnes oli saatu suodosta kaikkiaan 1000 g. Tästä nesteestä otettiin tasan kokonaismäärään sisältyvä osa analyysiä varten, jonka jälkeen neste kierrätettiin takaisin tuoreen 100 g:n sahanpuruerän delignifioimiseksi. Sen jälkeen sama täysi kierto toistettiin vielä kaksi kertaa kunkin uuden sahanpuruerän ollessa 100 g
- 35 ja suodoksen edellisestä kierrosta. Kullakin kerralla analyysiä varten otettiin tasan kokonaisuuteen sisältyvä osa. Tulokset on kerätty Taulukkoon 1 yhdessä saatujen selluloosafraktioiden analyysitulosten kanssa.

Taulukko 1

69131

Kierro No.	Saadut selluloosakuidut			Sokerimonomeerien saanto	
	Paino (g)	Ligniini (%)	K-luku	Penttooseja (C5%)	Heksooseja (C6%)
5	1	45,7	6,9	46	80,7
	2	47,1	7,25	48,3	82,3
	3	49,1	9,85	65,7	82
10	4	54,5	18,2	121,3	100
					2,4

- Neljannen kierroksen jälkeen neste erotettiin kuten esimerkissä 1 vesifaasiksi ja orgaaniseksi faasiksi. Vesifaasi vastavirtaututettiin ensin tolueenilla ja tolueeniuute lisättiin liuottimen poistamisen jälkeen orgaaniseen faasiin. Puhdistettu vesifaasi sisälsi liuenneena noin 60 g penttooseja. Tämä jae höyrytislattiin, jonka avulla furfuraali (penttooseista lämmön avulla valmistettu) erotettiin.
- Yhdistetty orgaaninen faasi (noin 490 g) tislattiin (73⁰/13 Torr), mikä antoi 323 g fenolia (noin 67 %), tislautumaton jäännös oli, kuten NMR-analyysi osoitti, seos puusta peräisin olevia fenoleja ja osittain hajonnutta ligniiniä. Tämä jäännös pyrolysoitiin typen alaisena 450⁰C:ssa, mikä antoi 111,6 g (68 % jäännöksestä) vedetöntä tavallisen fenolin (62,4 %) ja muiden fenolihdisteiden (37,6 %) seosta, johon sovellettiin höyryfaasikromatografiaa (katso SCHWEERS & RECHY, Papier 26 (10a), 585 (1972)). Tämä teki mahdolliseksi identifioida joitakin tyypillisiä puun hajoamisesta tuloksena olevia fenoleja, nimittäin guajakolia, kresoleja, metyyli- ja etyylihuajakolit jne. Pyrolyysijäännös (51,3 g, 30,7 %) käsitti huokoista hiilipitoista jätettä (plus tuhkaa) ja erotus teoreettiseen määrään nähden johtui ei-tiivistyvien haihtuvien kaasujen kehittymisestä.
- Esimerkki 3

Meneteltiin täsmälleen kuten edellisissä esimerkeissä käyttäen 5 g sahanpurua, 30 ml suolahapon 1,85 % vesiliuosta ja 20 g esimerkin

- 2 pyrolyysin jälkeen saatua fenoliseosta. Täten saatiin 2 g selluloosaa; $K = 33$; ligniinipitoisuus 5 %. Vesifaasi sisälsi 98,6 % pentoosien teoreettisesta määrästä (laskettuna käytetyn sahajauhomäärän hemiselluloosapitoisuudesta), 9 % heksooseja ja 1 g fenolia.
- 5 Orgaaninen faasi (21 g) antoi 8,3 g fenolia tislaamalla.

- Vertailun vuoksi suoritettiin testi alistamalla 10 g sahanpurua 4 tunnin keitolle 100 ml:ssa 1,85 % suolahapon vesiliuosta ilman fenolia. Tässä tapauksessa pentoosisaanto oli vain 70 %. Tämä
- 10 osoittaa, ja tämä on keksinnön odottamaton ja hämmästyttävä vaikutus, että fenolit edistävät lignoselluloosa-aineiden hemiselluloosakomponentin hydrolyysiä samanaikaisesti delignifioinnin kanssa.

15 Esimerkki 4

- 500 ml:n jäähdyttäjällä ja sekoittajalla varustettuun pulloon pantiin 100 g fenoliseosta, kuten esimerkin 2 pyrolyysillä saatua fenoliseosta, ja 123 g formaldehydiä 37 %:na standardivesiliuoksena.
- 20 Vielä lisättiin 4,7 g $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ja seosta sekoitettiin 2 tuntia 70°C :ssa. Seos neutraloitiin pH-arvoon 6-7 10 % rikkihapolla ja se väkevöitiin alennetussa paineessa 70°C :een alapuolella, kunnes saatiin viskoosimassa. Tämä massa käsittää "vaihe A", esikövetettua "RESOL"-tyyppistä hartsia. Sitä voidaan käyttää esimerkiksi lami-
- 25 noitujen paneelien valmistamiseen, liimana puristettuja puupaneeleita varten ja lämmössä kovettuvia päällysteseoksia varten tavantomaisella tavalla.

Esimerkki 5

30

- Kohteena tuntee paremmin sellaisten toimintaparametrien kuten lämpötila, reaktioaika, happoväkevyys, fenolin suhde kiintoaineeseen jne. tärkeys suoritettiin sarja delignifiointikokeita kuivilla bagassinäytteillä (30 g; 1 osa) (keskimääräinen koostumus: selluloosaa
- 35 40,2 %, hemiselluloosaa 25,6 %, ligniiniä 22,2 %, uuteaineita 7,24 %; tuhkaa 4,76 %), joita käsiteltiin erilaisilla fenolin ja happopitoisen veden seoksilla erilaisissa lämpötiloissa vaihtelevia aikoja.

Sitten delignifioitu massa erotettiin suodattamalla ja uutettiin 5 % natriumhydroksidiliuoksella kaiken adsorboituneen fenolin poistamiseksi alkalifenolaatin muodossa (fenolaattiliuos tehtiin sen jälkeen happamaksi fenolin saattamiseksi erottumaan ja tämä toinen fenolisato lisättiin ensimmäiseen satoon edellä olevasta suodattuksesta). Sitäpaitsi puhdistetun selluloosan punnituksen ja siinä olevan jäännösligniinipitoisuuden analysoinnin lisäksi määrätettiin C5-sokerien (pentoosit) ja C6-sokerien (heksoosit) määrä vesipitoisessa reaktiofaasissa.

10

Käytetyt analyysimenetelmät olivat seuraavat: vedessä olevaa fenolia varten käytettiin ensi kädessä sen muuttumista tribromofenoliksi bromin avulla pH-arvossa noin 0-1 ja takaisin titraamalla ylimäärä bromista seoksella K1 + tiosulfaatti ja toissijaisesti käytettiin VPC-analyysiä (kolonni DC 550, silikoniöljy, kolonnin lämpötila 147°C, injektorin lämpötila 190°C, kantokaasu: typpi 60 ml/min, detektori: liekki-ionisoinnilla. Myöskin käytettiin HPLC-analyysimenetelmää (High Performance Liquid Chromatography) (kolonni C-18 RP-WATERS-Bondapak 10 µ; liuotin asetoni/vesi 40/60 l ml/min; ilmaisu = 254 mµ; sisäinen standardi: asetoni).

15

20

Hydrolyysistä tuloksena olevat sokerit analysoitiin vesifaasissa ja massan pesuvesifraktioissa o-toluidiinimenetelmällä. Näiden sokereiden kokonaismäärä on huomioitu saantoluvuissa.

25

Taulukoissa II-IV on tehty yhteenvedot yllä olevien operaatioiden operaatioparametreista ja saaduista tuloksista.

Taulukoissa otsikko "erotetut kiintoaineet" tarkoittaa eristetyn massan kokonaispainoa plus liukenematon ligniini, plus tuhka, plus muut liukenemattomat epäpuhtaudet. Ligniinin paino mainituissa kiintoaineissa on annettu seuraavassa sarakkeessa. Hydrolyysissä vapautuneita sokereita koskeva data on annettu prosentteina suhteessa mainittujen sokereiden teoreettiseen määrään näytteen kokonaispitoisuudesta selluloosassa ja hemiselluloosassa.

30

35

TAULUKKO II

(Reaktioajan vaikutus erilaisissa reaktiolämpötiloissa reaktiolle, jossa on 1 osa bagassia, 4 osaa fenolia ja 6 osaa suolahapon 1,85 % vesiliuosta)

Koe No.	Lämp.tila °C	Reaktio-aika (h)	Erotetut kiintoaineet (p-osaa)	Ligniiniä (%)	Talteenotettu pentooseja %	heksooseja %	
10	B-14	90	1	0,59	11,4	68	10
	B-12	90	2	0,42	10	84,3	--
	B-13	90	3	0,52	7,14	91	3
	B-7	90	4	0,52	5,5	85	--
	B-9	100	1	0,44	6,4	85	17
15	B-10	100	2	0,45	4,4	89	13
	B-11	100	3	0,43	4,1	91	16
	B-8	100	4	0,43	3	95	11

20 Yllä olevassa taulukossa II olevat tulokset osoittavat, että yleinen trendi lisättäessä reaktioaikaa on ligniinin liukenemisen ja pentoosanien liukenemisen parantuminen. Liuenneiden C6-sokerien määrässä ei ole paljoa muutosta. Toimiminen 100°C:ssa antaa parempia tuloksia kuin 90°C:ssa.

25

TAULUKKO III

(Vaikutus muutettaessa fenolin määrää hapon vesiliuoksen suhteen (1,85 % 1 osaa kohti bagassia, reaktio 4 tuntia 100°C:ssa))

30

	Koe No.	Happo liuosta (p-osaa)	Fenolia (p-osaa)	Erotettu kiinto- aine (p-osaa)	Ligniiniä (%)	Talteenotettu pentooseja (%)	heksooseja (%)
35	B-19	8	2	0,44	5,1	91	12
	B-18	7	3	0,42	4	93	16
	B-8	6	4	0,435	3	95	11
	B-20	5	5	0,42	3,6	93	16
	B-8	9	6	0,41	3	95	16

Taulukon III tulokset osoittavat, että paitsi heikkoa parantumista erotettua selluloosaa likaavan ligniinin määrässä vähentymisellä delignifiointiin käytetyn fenolin kokonaismäärässä ei ole paljon vaikutusta.

5

TAULUKKO IV

(Vesifaasin happoväkevyyden muuttamisen vaikutus tapauksessa, jossa reagoivat 1 osa bagassia ja 4 osaa fenolia ja 6 osaa vesiliuosta 100°C:ssa 4 tunnin ajan).

10

Koe No.	HCl väk. (%)	Erotettu kiintoaine (p-osaa)	Ligniiniä (%)	Talteenotettu pentooseja (%)	heksooseja (%)	Talteenotettu fenoleita (%)
15 B-23	0,01	0,91	13,2	16,6	4,2	--
B-21	0,5	0,50	7,6	83,3	12,5	--
B-22	1,0	0,433	7,9	83,7	--	--
B-8	1,85	0,435	3	95	11	99,13
B-36	10,0	0,34	2,22	6	16	96,25

20

Taulukon IV tulokset osoittavat, että alhainen happoväkevyyden jollaista esittää mm. HARTMUTH (saks. patentti 326.705) on täydellisesti sopimaton keksinnön saavuttamiseksi vallitsevissa olosuhteissa, nimittäin refluksointi normaalipaineessa. Liian paljon happoa on myös haitaksi sekä pentoosien että fenolin talteenoton kannalta.

25

Esimerkki 6

Tämä esimerkki on paremmin ymmärrettävissä viittaamalla oheiseen piirrokseseen, joka esittää kaaviollisesti pientä puolimittakaavasta laitetta jauhetun kasvismateriaalin delignifioimiseksi keksinnön mukaisesti.

30

Piirroksessa esitetty laite käsittää reaktorin 1 täytettynä kasvismateriaalilla suodatuspidätysverkkoon 2 asti, joka verkko pitää kiintoaineen reaktorissa, mutta sallii delignifiointinesteen kiertäytksen. Reaktorin 1 pohja on yhdistetty hanalla 3 tankkiin 4,

35

joka sisältää delignifiointinestevaraston. Tätä liuosta kierrätetään tankin 4 pohjasta venttiilien 5 ja 6 läpi pumpulla 7 reaktoriin 1 yläosaan, mistä se tunkeutuu kasvishiukkasiin aikaansaaden näiden tehokkaan uuttamisen. Reaktori 1 on edelleen varustettu palautusjäähdyttäjällä 8 ja tankki 4 on myös varustettu palautusjäähdyttäjällä 9. Laitteisto käsittää edelleen kaksi lämmitysvaippaa 10 ja 11 reaktoria ja tankkia varten pumpun 12 kierrätettäessä lämmitysnestettä (öljyä tai mitä tahansa väliainetta), joka lämpiää termostaatin säätämässä lämmityselementissä 13. Pumpun 7 ja venttiilin 6 välillä on ohitusventtiili 14 kiertävän delignifiointinesteen virtausnopeuden helpon säätämisen varmistamiseksi, jotta reaktorissa 1 voitaisiin ylläpitää tasainen kiehunta.

Laitteiston toiminta on ammattimiehelle itsestään selvää edellä olevasta kuvauksesta ja piirroksesta, eikä siinä tarvitse mennä pitemmälle. Riittää kun annetaan tämän esimerkin operaatioparametrit: 67 g bagassia, joka sisälsi 10 % H_2O (60,3 g kuivaa bagassia) pakattiin reaktoriin 1, jossa on kaksoisvaippa 10, jonka sisäläpimitta on 40 mm ja pituus 370 mm. Kolonnin huippu yhdistettiin vesijäähdyttäjään 8. Kolonnin pohja liitettiin termostoituu tankkiin 4, joka sisälsi tarvittavan määrän vesipitoista fenoliseosta delignifiointioperaatiota varten, nimittäin 400 g fenolia (puhtaus: 99,5 %) ja 600 ml 1,85 % suolahapon vesiliuosta. Tämä vesipitoinen fenolifaasi lämmitettiin lähes $100^{\circ}C$:een kiertoöljyn avulla; tässä lämpötilassa se oli homogeenista fenolin ollessa nimittäin täysin veteen liuenneena. Tätä faasia pumpattiin käyttäen teflonista kierrätyspumppua 7. Nestevirtausta säädettiin bagassipatjan yläpuolella olevan nesteen oikean pinnankorkeuden ylläpitämiseksi käyttämällä ohitusventtiiliä 14 ja tätä tehtiin myös piirissä olevan kiertävän nestefaasin homogenoimiseksi. Nestekiertoa ylläpidettiin 3 tuntia nesteen lämpötilan tasannuttua $100^{\circ}C$:een. Kiinteässä bagassipatjassa pidettiin yllä vähäistä nesteen kiehuntaa kohottamalla termostaattiöljyn lämpötila noin $120^{\circ}C$:een. Kun reaktio oli suoritettu pumppu pysäytettiin ja neste valui pois painovoiman avulla jäähtymisen aikana. Nestemäinen liuos kerättiin ja jäähdytettiin pullossa 4. Orgaaninen kerros (orgaaninen pääfaasi) erotettiin sitten vesikerroksesta dekantoimalla.

Vesifaasia, josta orgaanisten aineiden ensimmäinen sato oli erotettu, kuumennettiin jälleen ja kierrätettiin kolme tuntia 100°C:ssa kiinteän bagassipatjan läpi. Tämä käsittelyn aikana lisää massakuitujen aikaisemmin pidättämästä fenolista poistettiin. Tämä
5 nestefaasi (päävesifaasi) jäähdytettiin jälleen huoneen lämpötilaan, mikä aiheutti toisen orgaanisen kerroksen (toinen fenolisato) erottumisen. Tämä fenoli dekantoitiin ja lisättiin orgaaniseen pääfaasiin. Selluloosa reaktorissa 1 pestiin sitten seuraavasti:

10

1. pesu

500 ml puhdasta vettä lisättiin kiertoon kuumennettuna 100°C:een ja kierrätettiin kiinteän massapetin läpi 2,5 tunnin ajan. Massan
15 jäähdyttyä se valutettiin hiukan alennetussa paineessa ja pesuvesi otettiin talteen fenolianalyysiä varten.

2. pesu (alkalilla)

20 500 ml vettä, joka sisälsi 10 g natriumhydroksidia, johdettiin kiertoon ja kierrätettiin massapetin läpi 2 tunnin ajan 40°C:ssa (maksimi). Sitten massa valutettiin jälleen alennetussa paineessa. Alkalipesuvesi hapotettiin sitten pH-arvoon 5 suolahapolla. Sitten toinen pesuvesi analysoitiin fenolipitoisuuden suhteen.

25

3. pesu (hapotetulla vedellä)

Massa poistettiin reaktorista 1 ja sijoitettiin Büchner-suppiloon ja pestiin noin kahdella litralla (pieninä erinä) hapotetulla vedellä
30 (pH 4) jäännösalkalisuuden poistamiseksi. Kun lopullinen massa oli sentrifugoitu, sillä oli 50-60 %:n jäännöskosteus. Selluloosasaanto massassa määritettiin sen jälkeen kun määrätty osa oli kuivattu. Talteen otettiin 29 g bagassimassaa.

35 Reaktiossa käytettiin 67 g bagassia (60,3 g kuivana) plus 400 g fenolia plus 600 ml 1,85 % suolahappoa. Kokonaismäärä on likimain 1067 g.

Talteen otettiin reaktion jälkeen ja ennen uudelleenkierrätystä 472 g päävesifaasia, 294,5 g orgaanista pääfaasia ja noin 300 g märkää massaa, joiden kokonaismäärä on likimain sama kuin edellä on sanottu. Kolmen tunnin uudelleenkierrätyksen, selluloosan uudelleen uuttamisen ja orgaanisen faasin täydentämisen jälkeen vastaavat painot olivat seuraavat: päävesifaasia 377,5 g (analyysi, 7,2 % = 27,2 g fenolia); ensimmäinen pesuvesi: 466,3 g (analyysi, 7,45 % = 34,74 g fenolia); toinen alkalinen pesuvesi: 611 g (analyysi, 4,65 % = 28,4 g fenolia); kolmas pesu: 2006 g (analyysi, fenolipitoisuus ei merkitsevä). Siten fenolin kokonaismäärä eri fraktioissa oli 393 g, mikä vastaa lähes koko alussa ollutta fenolimäärää.

Talteenotetun selluloosamassan (29 g = 48 % kuivasta bagassista) K-luku oli 13, mikä vastaa 2,7 %:n jäännösligniinipitoisuutta. Eriä tästä selluloosamassasta hydrolysoitiin 40 % suolahapolla ja laimennettujen liuosten analyysi osoitti, että erä sisälsi 78,75 % selluloosaa (C6-sokeripitoisuuden varmistamana) ja 3,5 % hemiselluloosaa (C5-pitoisuudesta). Erotus 17,75 % johtuu jäännösligniinistä, tuhkasta ja muista liukenemattomista komponenteista.

100 g orgaanista faasia (sisältäen periaatteessa 28,3 g muuta kuin vapaata fenolia) tislattiin alennettussa paineessa, mikä antoi noin 97 g märkää fenolia + 3 g märkää ligniiniä. Tämän ligniini-jäännöksen kuivauksen jälkeen laskettiin (orgaanisen kokonaishaasin suhteen), että kokonaisligniini orgaanisessa faasissa oli 10,6 g.

30 Esimerkki 7

Puun delignifiointi katalyytin ollessa oksaalihappo suolahapon sijasta

Käytettiin 20 g koivusahajauhoa (22,2 g märkänä), 80 g fenolia, 100 ml oksaalihapon vesiliuosta väkevyydessä 0,5 N (22,5 g/l tai 2,25 g/dl, 100 ml H₂O). Kuumennus suoritettiin 100°C:ssa 4,5 tunnin aikana.

Nesteen jäädytyksen ja suodatuksen jälkeen selluloosamassa pestiin suodattimella useilla kuumavesierillä. Talteenotettu vesipitoisen faasin kokonaismäärä oli 2 litraa. Orgaaninen faasi oli 0,055 l. Talteenotettujen sokerimonomeerien saanto nesteessä oli:

5 Pentooseja (C5%): 31,55 %, Heksooseja (C6%): 15,12 %.

Pesty massa kuivauksen jälkeen painoi 15,5 g. Tämän massan K-luku oli 87,45 vastaten 13,11 %:n jäännösligniinipitoisuutta (2,03 g). Raaka-aineessa oleva alkuperäinen ligniini oli 4, joten 50 %

10 ligniinistä oli liuennut.

Esimerkki 8

Kaksikymmentä grammaa kuivaa bagassia refluksoitettiin 4 tuntia

15 100°C:ssa seoksella, jossa oli 80 g vanilliinia ja 120 g 1,85 % HCl. Massa kuumasuodatettiin Büchner-suppilossa ja pestiin 600 ml:lla kuumaa vettä ja 200 ml:lla 1 % NaOH, sitten jälleen vedellä neutraaliksi saakka. Yhdistettyjen nestefaasien annettiin seistä, jonka jälkeen orgaaninen faasi erotettiin vesifaasista

20 ja tislattiin, jolloin vanilliini otettiin talteen. Vesifaasi sisälsi 92 % teoreettisesta pentoosimäärästä ja 12 % heksooseista (selluloosan hydrolyysistä).

Esimerkki 9

25 Esimerkin 8 menettely toistettiin käyttäen 100 g o-, p- ja m-kresolien seosta (1:1:1) ja 150 ml 1,85 % HCl. Pesun jälkeen (kuten yllä) vesifaasi antoi 96 % C5-sokereita ja 15 % C6-sokereita, kun taas kresolit otettiin talteen orgaanisen faasin tislauksella. Jäännöksen pyrolyysi antoi lisää puufenoleja. Kuiva selluloosan saanto oli 8,1 g; K = 18,7 (2,8 % ligniiniä).

30

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä puun ja muiden lignoselluloosamateriaalien delignifioimiseksi, jossa jälkimmäinen uutetaan keskeytymättömästi ja kuumennetaan vesipitoisen fenolin kanssa hapon läsnäollessa, t u n n e t t u siitä, että yhtä lignoselluloosamateriaalin paino-osaa kohti käytetään ainakin
5 4 paino-osaa laimeaa vesipitoista vahvaa mineraalihappoa, jonka pH on alle 1,5 ja jolloin konsentraatio ei ylitä 5 p-% ja ainakin 0,4 paino-osaa fenolia tai muita fenoliyhdisteitä ja että reaktio suoritetaan ilmanpaineessa vesipitoisen seoksen lämpötilassa, joka on alueella 90-110°.

10 2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että happo valitaan joukosta HCl, H₂SO₄ ja H₃PO₄.

15 3. Patenttivaatimuksen 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että suolahapon väkevyys on 1-3 paino-%.

4. Patenttivaatimuksen 1, 2 tai 3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kuumennuksen jälkeen erotetaan delignifioitu selluloosa nestemäisistä reaktioaineista suodattamalla ja valuttamalla, jolloin nestesuodos joko jälleen kierrätetään uuttamista varten tai erotetaan
20 kahteen erilliseen faasiin, yhtenä osana vesifaasin, joka sisältää liuenneena lähtömateriaalin hemiselluloosan hydrolyysistä tuloksena olevat pentoosit ja toisena osana orgaanisen faasin, joka käsittää pääosan lähtöaineena olevasta fenolista tai muista fenoliyhdisteistä ja
25 sisältää liuenneena fenoliligniinin delignifiointioperaatiosta, ja erotetaan nämä faasit toisistaan, jolloin erotettua fenolia voidaan taas käyttää delignifioinnissa.

30 5. Patenttivaatimuksen 4 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että pentoosit erotetaan vesifaasista väkevöimällä tai kiteyttämällä tai kuumentamalla niiden muuttamiseksi furfuraaliksi.

35 6. Patenttivaatimuksen 4 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että se käsittää mainitun orgaanisen faasin tislauksen, sitten mainitun tislauksen jäännöksen pyrolyysin fenoliyhdisteiden saamiseksi.

Patentkrav

1. Förfarande för delignifiering av trä och andra lignocellulosamaterial vid vilket den senare urlakas kontinuerligt och upphettas med vattenhaltig fenol i närvaro av syra, k ä n n e t e c k n a t därav, att man mot en viktandel lignocellulosamaterial använder åtminstone fyra vikt-
5 andelar vattenhaltig utspedd stark mineralsyra vid ett pH-värde under 1,5 under det att koncentrationen inte överstiger 5 vikt-% och åtminstone 0,4 viktandelar fenol eller andra fenolhaltiga komponenter under det att reaktionen utförs under atmosfärstryck vid en temperatur av den vattenhaltiga blandningen i området 90-110°C.
10
2. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att syran väljs från HCL, H_2SO_4 och H_3PO_4 .
3. Förfarande enligt patentkravet 2, k ä n n e t e c k n a t därav,
15 att koncentrationen av HCL är 1-3 vikt-%.
4. Förfarande enligt patentkravet 1, 2 eller 3, k ä n n e t e c k n a t därav, att man efter upphettningen avskiljer den delignifierade cellu-
losan ur de vätskeformiga reaktionsämnena genom filtrering och av-
20 rinning, varvid vätskefiltratet antingen recirkuleras för urlakning eller separeras i två distinkta faser, å ena sidan till en vattenhaltig fas som i löst form innehåller pentoserna som resulterar från hydrolysen av startmaterialets hemicellulosa och å andra sidan till en organisk
25 fas bestående av huvuddelen av startfenolen eller andra fenoliska komponenter som i löst form innehåller fenolligninet från delignifieringsåtgärden och separering av dessa faser, varvid den separerade fenolen kan användas för delignifiering igen.
5. Förfarande enligt patentkravet 4, k ä n n e t e c k n a t därav, att
30 pentoserna avskiljs från vattenfasen genom koncentrerings och kristallisering eller genom upphettning för att överföra dem till furfural.
6. Förfarande enligt patentkravet 4, k ä n n e t e c k n a t därav, att
35 det innefattar destillation av nämnda organiska fas, för att sedan utföra pyrolys av resten av denna destillation för erhållande av fenoliska komponenter.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

Patenttijulkaisuja:-Patentskrifter: Saksan Liittotasavalta-Föbundsrepubliken Tyskland(DE) 326 705, 328 783. USA(US) 3 776 897.

Muita julkaisuja:-Andra publikationer: Zoch, L., L., et. al., "Furfural from spent sodium-base acid sulfite pulping liquor", Tappi, vol. 52 (1969), Nro. 3, p. 486-488.

69131

