



F1000106722B



# SUOMI - FINLAND (FI)

## PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

### (12) PATENTTIJULKAISU PATENTSKRIFT

(10) FI 106722 B

(45) Patentti myönnetty - Patent beviljats

30.03.2001

(51) Kv.lk.7 - Int.kl.7

C08B 3/06, C08H 5/04

(21) Patentihakemus - Patentansökning

945067

(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag

27.10.1994

(24) Alkupaivä - Löpdag

27.10.1994

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig

29.04.1995

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet

28.10.1993 GB 9322187 P

(73) Haltija - Innehavare

1 •A-Cell Acetyl Cellulosics AB, Sotenäsvägen 64, 433 64 Partille, SVERIGE, (SE)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1 •Nelson,Helen Louise, 9 Manor Road, Beverley, Humberside HU17 7AR, ISO-BRITANNIA, (GB)  
2 •Richards,David Ian, 7 Colledge Grove, Beverley, Humberside HU17 8XD, ISO-BRITANNIA, (GB)  
3 •Simonson,Rune, Sotenäsvägen 64, 433 64 Partille, SVERIGE, (SE)

(74) Asiamies - Ombud: Kolster Oy Ab  
Iso Roobertinkatu 23, 00120 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

Lignoselluloosamateriaalien asetylointi  
Förfarande för acetylering av lignocellulosamaterial

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

GB A 964197 (C08b)

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Tämä keksintö koskee menetelmää lignoselluloosamateriaalien asetyloimiseksi (a) tuomalla ne läheiseen kosketukseen asetylointiaineen kanssa, joka sisältää etikkahappoanhydridiä lämpötilassa 70 - 140 °C ja (b) tuomalla asetyloitu lignoselluloosamateriaali vaiheesta (a) kosketukseen tulistetun kemiallisen aineen kanssa, joka sisältää etikkahappoa ja/tai sen anhydridiä lämpötilassa, joka on yli 140 °C, niin että voidaan pienentää asetyloidun lignoselluloosamateriaalin etikkahappo- tai etikkahappoanhydridipitoisuus alle 10 paino-%:iin. Tällä tavoin käsitellyillä lignoselluloosamateriaalilla on erinomainen dimensiostabiliteetti.

Föreliggande uppfinning avser ett förfarande för acetylering av lignocellulosamaterial genom (a) bringande av dem i intim kontakt med ett acetyleringsmedel, vilket omfattar ättiksyraanhydrid vid en temperatur från 70 - 140 °C och (b) bringande av det acetylerade lignocellulosamaterialet från steget (a) i kontakt med ett överhettat kemiskt medel, vilket omfattar ättiksyra och/eller -anhydrid vid en temperatur över 140 °C för att sålunda reducera ättiksyra- eller ättiksyraanhydridhalten i det acetylerade lignocellulosamaterialet till lägre än 10 vikt-%. Lignocellulosamaterial, behandlade på detta sätt har en utomordentlig dimensionell stabilitet.

## Lignoselluloosamateriaalien asetylointi

Tämä keksintö koskee asetyloitujen lignoselluloosamateriaalien valmistusmenetelmää, jossa lignoselluloosamateriaalia käsitellään etikkahap-  
5 poanhydridillä.

Ilmaisulla "lignoselluloosamateriaalit", johon jatkossa helppouden vuoksi viitataan lyhenteellä "LM", tarkoitetaan tässä ja läpi koko spesifikaation materiaalia missä tahansa hahmossa tai muodossa kuten esim. liuskoina, kuituina, säleinä ja lastuina, ja jotka ovat saatavissa lähtöaineesta, johon si-  
10 sältävät puu, sisal, juutti, kookos ja/tai muu kasvimateriaali ja jotka on valinnai-  
sesti altistettu esikäsitteilylle ei-asetyloivalla kemikaalilla kuten esim. natrium-  
asetaatilla, jotta parannettaisiin niiden jatkossa tapahtuvaa asetylointia.

Fysikaalisten LM-ominaisuuksien parantaminen etikkahap- ja/tai etikkahappoanhydridikäsitteilyllä on alalla hyvin tunnettua. Tunnetaan mene-  
15 telmiä, joissa LM käsitellään yhdessä vaiheessa upottamalla LM nestemäiseen etikkahappoanhydridiin, mitä seuraa kuumennus- ja kuivausvaihe. Yksi upo-  
tustekniikkaa käyttävien systeemien ongelmista on se, että ne yleensä ovat eräprosesseja, joissa tarvitaan viemärintilalaitteet nesteelle, johon LM upote-  
taan. Tämän tyyppinen yksivaihemenetelmä ei myöskään takaa lignosellulo-  
20 osamateriaalin asetyloitumista halutussa määrin eikä kaikkien reagoimattomien kemikaalien poistumista käsitelystä tuotteesta.

Nyt on havaittu, että edellä mainittuja ongelmia voidaan lieventää käsittelemällä LM etikkahappoanhydridillä kahdessa vaiheessa, jos tarpeellis-  
ta, jatkuvatoimisella menetelmällä.

25 GB-patenttijulkaisusta 964197 tunnetaan paperiteollisuudessa käytettäväksi tarkoitettu menetelmä selluloosakuitujen asetyloimiseksi, jossa menetelmässä kuivat selluloosakuidut esiturvotetaan etikkahapolla, jonka ve-  
sipitoisuus on alhainen, kuten esimerkiksi konsentroitua etikkahap- tai jääetik-  
ka, tai vastaavalla turvotusaineella, ja happoylimäärä poistetaan tai korvataan  
30 etikkahappoanhydridillä. Esiturvotusvaihe kestävää vähintään 10 minuuttia, minkä jälkeen turvonneet kuidut (jotka on valmistettu käsittelemällä jääetikalla) kyllästetään etikkahappoanhydridillä kastamalla tai ruiskuttamalla lämpötilassa  
joka on alueella huoneenlämpötilasta 140 °C:seen. Tämän jälkeen kyllästetyt  
kuidut, jotka sisältävät sekä etikkahap- että etikkahappoanhydridiä, asety-  
35 loidaan altistamalla ne oleellisen kuivalle, tulistetulle etikkahappoanhydridille lämpötilassa 150 - 220 °C, 15 - 90 minuutin ajan.

Nyt on kuitenkin havaittu, GB-patenttijulkaisusta 964197 poiketen, että lignoselluloosan asetylointi voidaan suorittaa kahdessa vaiheessa, siis ilman, että kuituja täytyisi esiturvottaa. Tässä hakemuksessa esitetyssä keksinnössä ei ensimmäisessä vaiheessa käytetä laisinkaan jäätikkoa ja toisessa  
5 vaiheessa käytettävän tulistetun kemiallisen höyryn ei tarvitse olla kuivaa etikkahappoanhydridiä, kuten GB-patenttijulkaisussa 964197 vaaditaan. Lisäksi toisen vaiheen kesto, jolloin kuidut ovat kosketuksissa tulistetun kemiallisen höyryn kanssa, on voitu oleellisesti lyhentää.

Tämä keksintö on siis lignoselluloosamateriaalien (LM) asetylointimenetelmä, joka käsittää  
10

a. LM:n tuomisen läheiseen kosketukseen asetylointiaineen kanssa, joka sisältää pääkomponenttina etikkahappoanhydridiä lämpötilassa, joka on välillä 70 - 140 °C ja

b. asetyloidun LM:n tuomisen vaiheesta (a) kosketuksiin tulistetun  
15 kemiallisen höyryn kanssa, joka sisältää etikkahappoa ja/tai anhydridiä lämpötilassa, joka on yli 140 °C, ja vaiheesta (a) tuotetun asetyloidun LM:n etikkahappo- tai etikkahappoanhydridipitoisuuden vähentämisen alle 10 paino-%:iin strippaamalla.

Menetelmässä vaiheessa (a) käytetty asetylointiaine sisältää tarkoituksenmukaisesti ainakin 50 paino/paino-% etikkahappoanhydridiä, edullisesti ainakin 60 paino/paino-% ja edullisimmin ainakin 70 paino/paino-% ja se sisältää tyypillisesti 90 % etikkahappoanhydridiä ja 10 % etikkahappoa. Tämä aine voi olla nesteen, höyryn tai näiden kahden seoksen muodossa. Siten neste/höyrypainosuhte reaktorissa voi olla mitä tahansa alueella 100 % yhtä-  
25 100 % toista, mutta tarkoituksenmukaisesti se on 1:5 - 5:1 ja edullisesti 1:2. Asetylointiaine esilämmitetään lämpötilaan, joka on alueella 70 - 140 °C, edullisesti 80 - 140 °C, edullisemmin 110 - 130 °C käyttäen esim. öljyvaippaa tai höyrykierukkaa.

LM saatetaan kosketuksiin asetylointiaineen kanssa ensimmäisessä reaktorissa. On tarkoituksenmukaista tehdä LM kaasutiiviiksi esim. kokoonpuristamalla käyttäen esim. sulkuruuvisyötintä reaktorin sisään tulokohdassa niin, että minimoidaan ilman sisään pääsy asetylointireaktioon tai etikkahappoanhydridin ulospääsy tästä ensimmäisestä reaktorista. Tämä etikkahappoanhydridin ulospääsyongelma voidaan minimoida antamalla ensimmäisen reaktorin toimia paineessa, joka on hieman alle ilmakehän paineen ja se on myös  
35 menetelmän turvallisuusominaisuus. Puristettu LM viedään sitten ensimmäi-

seen reaktoriin, jonka on tarkoituksenmukaista olla ruuvikuljetin, injektoiden samalla mainittuun reaktoriin kuumaa asetylointiainetta. Tämän vaiheen aikana kokoonpuristettu LM dispergoidaan (jotta löyhennettäisiin LM-kuituja ja levitettäisiin se harvemmaksi) käyttäen dispergointilaitetta, joka sijaitsee tämän

5 ensimmäisen reaktorin sisääntulossa, ja siten helpotetaan läheisen kosketuksen aikaansaamista LM:n ja asetylointiaineen välille. Ensimmäisessä reaktorissa kuumen asetylointiaineen injektointinopeuden on tarkoituksenmukaista olla sellainen, että aineen ja LM:n suhde on tarkoituksenmukaisesti alueella 1:1 - 10:1 painoihin perustuen, edullisesti 3:1 - 7:1, esim. 5:1 painoihin perus-

10 tuen. Tämän eksotermisen asetylointireaktion aikana reaktiolämpötilaa pidetään oleellisesti vakiona, mikä voidaan saada aikaan useilla konventionaalisilla tavoilla, esim. kontrolloimalla painetta reaktorissa tai asetylointikemikaalien höyrystämällä tai kontrolloimalla asetylointiaineen virtausnopeutta ensimmäiseen reaktoriin käyttämällä virtauksensäätöventtiileitä ja tarkkailemalla virtaus-

15 nopeutta tai kontrolloimalla reaktoriin injektoidun, kuumen asetylointiaineen koostumusta. On edullista aikaansaada tämä lämpötilakontrolli höyrystämismenetelmällä, jolloin ensimmäisestä reaktorista lähtevä höyry on sellaista, että se on kastepisteessään. Etikkahappoanhydridin määrä asetylointiaineessa kastepisteessään olevassa höyryssä voi olla alueella 30 - 95 paino-%, edullisesti 70 paino-%, joka voidaan suodattaa kaiken siihen suspendoituneen LM:n

20 poistamiseksi ja kierrättää. Kontaktiajan tässä ensimmäisessä reaktorissa on tarkoituksenmukaista olla ainakin 1 min, edullisesti 6 - 30 minuuttia. Kuitujen asetylointi voi pääosin tapahtua tässä ensimmäisessä reaktorissa.

Vaiheesta (a) saatavan asetyloidun LM:n on tarkoituksenmukaista

25 sisältää kontrolloitu määrä nestettä, jota voi olla 110 paino-% asetyloituun LM:ään nähden, mutta edullisesti on noin 40 paino-%. Nesteiden määrää asetyloidussa LM:ssä voidaan kontrolloida kontrolloimalla virtausnopeutta ja/tai reaktiolämpötilaa.

Jotta voitaisiin edetä vaiheeseen (b), vaiheen (a) asetyloitu LM, joka

30 sisältää noin 40 paino-% nestettä, on tarkoituksenmukaista puristaa kokoon uudelleen käyttäen sulkuruuvisyötintä kuten edellä on kuvattu ja dispergoida (jotta löyhennettäisiin LM-kuituja ja levitettäisiin se harvemmaksi) käyttäen laitetta, joka on samalainen kuin ensimmäisessä reaktorissa käytetty, niin että luodaan kaasutiivis lukko. Sama vaikutus voidaan kuitenkin aikaan käyttämällä

35 esim. sektorisyötinlaitetta. Lisämäärä tulistettua kemiallista ainetta, joka sisältää etikkahappoa ja/tai etikkahappoanhydridiä ja on höyrytilassaan, tuodaan

sisään vaiheessa, jolloin asetyloitu LM on dispergoitu, niin että saadaan sekoitettua siihen mukaan mainittu dispergoitu LM ja siirrettyä se toiseen reaktoriin. Tämän tulistetun kemiallisen aineen on tarkoituksenmukaista olla ensimmäisessä reaktorissa käytetty asetylointiaine, jota käytetään toisen vaiheen prosessin käynnistämiseen, jos halutaan vielä marginaalisesti lisätä LM:n asetyloitumista. Tässä tapauksessa kun toisesta reaktorista höyrytilaan ilmestyvät höyryt muodostuvat, tällaiset höyryt voidaan sekoittaa tulistettuihin etikkahappoanhydridieriin ja ne voivat siten muodostaa etikkahappoanhydridin ja pienen etikkahappomäärän seoksen, kun reaktio etenee jonkin aikaa. Tässä tilanteessa tulistetun kemiallisen aineen on tarkoituksenmukaista sisältää 50 - 100 paino-%, edullisesti 70 - 95 paino-% etikkahappoanhydridiä. Toisaalta, jos vaiheessa (b) halutaan vain stripata vaiheen (a) asetyloitu LM oleellisesti kaikesta etikkahappoanhydridipitoisuudesta, silloin tulistettu kemiallinen aine höyrytilassaan voi sisältää pääosin etikkahappoa. Silloin kun vaiheessa (b) käytetään kierrätettyä etikkahappoanhydridin ja etikkahapon seosta, etikkahappoanhydridin määrä sellaisessa seoksessa on tarkoituksenmukaista olla ainakin 1 paino-%, edullisesti 5 - 95 paino-%, edullisemmin 50 - 95 paino-% seoksesta. Tulistettu kemiallinen aine on lämpötilassa, joka on yli 140 °C, tarkoituksenmukaisesti 140 - 220 °C, edullisesti 185 - 195 °C ja toista reaktoria on tarkoituksenmukaista käyttää paineessa 100 - 150 kPa. Tämän toisen vaiheen ensisijainen tehtävä on pienentää reagoimattoman asetylointiaineen määrää, joka jää vaiheesta (a) tulevaan asetyloituun LM:ään, so. strippaamalla. Tämä vaihe voi myös parantaa ensimmäisessä reaktorissa saavutettua asetyloitumista, vaikkakin parannus voi olla vain marginaalinen suhteessa kuidun pääasialliseen asetyloitumiseen, joka on saavutettu ensimmäisessä reaktorissa. Siten tästä reaktorista poistuvat höyryt voidaan kierrättää joko kuumaan asetylointiaineeseen, jota käytetään ensimmäisessä reaktorissa, tai tulistettuun kemialliseen aineeseen, jota käytetään sekoittamaan dispergoitu, asetyloitu LM, joka siirretään toiseen reaktoriin kuten edellä on kuvattu. Tämän kuivaus/strippausvaiheen kesto on suhteellisen lyhyt ja se on yleensä luokkaa pienempi kuin 1 minuutti.

LM:n asetylointireaktion kesto joko toisessa tai molemmissa näistä reaktoreista määräytyy halutun asetylointiasteen ja LM:ssä olevan asetyloituvan materiaalin luonteen ja määrän mukaan. Siten asetylointiasteen on tarkoituksenmukaista olla sellainen, että asetyloitu LM saa painolisäyksen, joka

on ainakin 2 paino-%, edullisesti ainakin 5 paino-% ja edullisemmin 5 - 25 paino-%.

Vaiheesta (b) saatava stripattu, asetyloitu LM-tuote voidaan edelleen käsitellä hydrolysointikammiossa niin että saadaan poistettua tai ainakin minimoitua asetyloidun LM:n kemikaalien hajua. Esimerkiksi stripattu tuote, joka on tavallisesti noin 130 - 160 °C:en korotetussa lämpötilassa, voidaan dispergoida (jotta löyhennettäisiin LM-kuituja ja jaettaisiin se harvemmin) ja sekoittaa höyryvirtaan valinnaisesti yhden tai useamman sekoituskaasun kanssa. On edullista käyttää tulistettua höyryä ja tässä tapauksessa kaikki jäljelle jäänyt reagoimaton etikkahappoanhydridi, joka on jäänyt adsorboituna tai sulkeutuneena asetyloituun LM:ään, hydrolysoituu etikkahapoksi ja poistetaan hydrolysointikammion kaasutilasta höyryn ja etikkahapon seoksena. Tämä seoshöyry voidaan kierrättää tulistettuun höyryyn, jota tuodaan hydrolysointikammioon. Tämän vaiheen vaikutus on se, että se pienentää merkittävästi käsitellyn LM-tuotteen etikkahappo- tai anhydridihajua poistamalla siitä oleellisesti kaiken reagoimattoman etikkahappoanhydridin ja myös suurimman osan etikkahaposta. Asetyloituun tuotteeseen jäävän etikkahapon määrän on tarkoituksenmukaista olla alle 0,5 paino/paino-%.

Kun kaikki jäljelle jäänyt reagoimaton anhydridi on poistettu tulistettulla höyryllä, asetyloitu LM, joka poistuu hydrolysointikammioista on yleensä noin 150 °C:n lämpötilassa. Tämä tuote voidaan lähettää suoraan viereiselle laitokselle, jossa mainittu tuote voidaan tehdä haluttuun muotoon esim. kartongeiksi tai se voidaan alistaa kostutus- ja jäähdytyslisävaiheille niin että materiaali voidaan säkittää varastointia ja jakelua varten. Tämä voidaan saada aikaan antamalla höyry- ja ilmavirran kulkea käsitellyn, hydrolysointikammioista tulevan LM:n yli, niin että se jäähdyttää käsitellyn LM:n noin 40 °C:seen ja kostuttaa sen.

Tämän keksinnön mukainen menetelmä on erityisen sopiva LM-kuitujen asetylointiin, erityisesti puukuitujen, joiden mitat voivat vaihdella esim. välillä 0,03 - 4 mm. Lisäksi tämän keksinnön mukaista menetelmää voidaan käyttää eräkäytössä tai jatkuvatoimisesti, valintamahdollisuus, jota ei ole ole-massa tähän saakka käytetyissä konventionaalisissa menetelmissä.

Tätä keksintöä havainnollistetaan lisää viitaten mukana seuraavaan kaavamaiseen virtauskaavioon ja siihen liittyvään seuraavassa esitettyyn kuvaukseen.

Raaka LM, esim. kuitu, syötetään syöttösuppilon (1) kautta sulkuruuvisyöttimeen (2), jossa kuitu puristetaan kokoon, jotta pienennettäisiin kuidun läpäisevyyttä kaasuvirtauksen suhteen. Sulkuruuvisyötin (2) poistaa puristetun kuidun ensimmäiseen reaktoriin (3), joka huuhdellaan typellä ennen  
5 kuin injektoidaan esikuumennettu asetylointiaine injektiota, joka on seos etikkahappoa (noin 10 paino-%) ja etikkahappoanhydridiä (noin 90 paino-%), molemmat neste- ja kaasumuodossa, linjoja (4) ja (5) pitkin, vastaavasti, mainittuun reaktoriin (3). Puristettu kuitu dispergoidaan dispergointilaitteella (ei esitetty), joka sijaitsee kohdassa, josta puristettu materiaali syötetään sisään reaktoriin (3) samalla kun kuitu tuodaan kosketuksiin asetylointiaineen kanssa.  
10 Reaktori (3) pidetään paineessa, joka on hieman alle ilmakehän paineen, jotta estettäisiin asetylointiaineen takaisinvirtaus sulkuruuvisyöttimeen tai linjoihin (4) ja (5). Reaktori (3) pidetään noin 120 °C:n lämpötilassa höyrylämmityksen avulla. Kuidun asetylointi on eksoterminen reaktio ja reaktiolämpötila pidetään  
15 yllä asetylointiaineen nestekomponenttien höyrystämisellä. Kastepisteessään oleva kemiallinen höyry, joka sisältää noin 70 paino-% etikkahappoanhydridiä, ilmaantuu tästä reaktorista höyrytilaan ja suodatetaan ennen kuin se otetaan talteen ja kierrätetään. Reaktorin (3) pohjasta tulevan asetyloidun kuidun nestemäärä on säädetty noin 40 paino-%:iin ja tämä kuitu puristetaan uudelleen  
20 kokoon toisessa sulkuruuvisyöttimessä (6) ennen kuin se dispergoidaan uudelleen dispergointilaitteessa (7) ja altistetaan seuraavalle käsittelylle tulistettulla etikkahappoanhydridihöyryllä, joka sisältää joko puhdasta etikkahappoanhydridiä, joka tuodaan kohdassa (13) tai valinnaisesti sisältää hieman etikkahappoa kierrätetyistä virroista noin 190 °C:ssa. Näin käsitelty kuitu on sekoittunut pohjasta tulevaan tulistettuun höyryvirtaan ja siirretään toiseen reaktoriin (8), joka on höyryvaipalla varustettu kiertostripperi, jossa kuituun adsorboituneet tai sulkeutuneet kemikaalit haihdutetaan. Kiertostripperin (8) höyrytilan aineet, jotka sekoittuvat kuituun, syötetään kiertosykloniin (9), jonka pohjasta saadaan talteen kuuma kuitu, joka syötetään cell feederin (ei esitetty)  
25 kautta linjaan (10). Linjassa (10) kuitu dispergoituu ja sekoittuu seokseen, jossa on tulistettua höyryä ja hieman etikkahappohöyryä (osittain kierrätetyistä virroista) ja syötetään sitten höyrystripperiin (11). Kaikki jäljelle jäänyt etikkahappoanhydridi kuidussa hydrolysoituu (11):ssä etikkahapoksi ja etikkahappo stripataan pois. Höyrystripperin (11) höyrytilan aineet, jotka ovat noin 150 °C:n  
30 lämpötilassa, syötetään höyrystripperisykloniin (12), jossa kuitu erotetaan höyryistä ja saadaan talteen sen pohjasta, kun taas happopitoiset höyryt saadaan

talteen sen höyrytilasta, jotta ne voidaan käsitellä ja kierrättää. Asetyloidut kuidut, jotka ovat oleellisesti vapaita kaikista vapaista hapoista ja anhydrideista (ja siten näiden komponenttien hajuista), ja jotka saadaan talteen (12):n pohjasta, voidaan joko lähettää viereiselle kartonginvalmistuslaitokselle (ei esitetty) tai ne voidaan kostuttaa ja jäähdyttää säkitys- ja varastointitarkoituksiin (ei esitetty).

Tämän keksinnön mukaista menetelmää havainnollistetaan lisää viitaten seuraaviin esimerkkeihin:

### Esimerkit:

10 Kukin seuraavista esimerkeistä simuloi staattisessa muodossa sitä, mikä vaikutus on puukuituerän peräkkäisellä altistamisella kyllästetyn asetylointiaineen höyryille vaiheessa (a) ja tulistetun asetylointiaineen höyryille vaiheessa (b). Siten yhtä grammaa sekoitettua mänty(60 %)- ja kuusi(40 %)puukuitua pidettiin verkkokorissa reaktiokammiossa, joka kuumennettiin  
15 lämpötilaan 185 °C. Reaktori kuumennettiin, jotta estettäisiin asetylointiaineen kondensoituminen reaktorin seinämille. Asetylointiaineen/etikkahappoanhydridin höyryvirrat (kyllästetyt ja tulistetut) tuotiin reaktoriin niin että ne kulkivat läpi kuidun ja tunkeutuivat siihen ja oli mahdollista muuttaa nopeasti vaiheen (a) kyllästetystä höyrystä vaiheen (b) tulistettuun höyryyn. Kaikki reaktiot suoritettiin  
20 lievästi alennetussa paineessa, jotta minimoitaisiin anhydridivuodot ja ylläpidettäisiin tasainen höyryvirtaus. Näissä kahdessa esimerkissä käytetyt erityisolosuhteet ja saadut tulokset olivat seuraavat:

1. Koetehdassuunnitelmaa lähellä oleva simulointi:

Vaihe (a):

25 Kyllästetty höyry: 5 tilavuus/tilavuus-% etikkahappoa etikkahappoanhydridissä

Höyryvirtaus: 30 g/min 10 minuutin ajan 136 °C:ssa

Vaiheen (a) tuote: asetyylipitoisuus 15,8 % & 42 % jäännöshappoa

Vaihe (b):

30 Tulistettu höyry: 30 tilavuus/tilavuus-% etikkahappoa etikkahappoanhydridissä 185 °C:ssa

Höyryvirtaus: 35 g/min 2 minuutin ajan

Vaiheen (b) tuote: asetyylipitoisuus 17,9 % & 4 % jäännöshappoa

2. Vaihe (a):

35 Olosuhteet samat kuin edellä esitettyssä esimerkissä 1.

Vaihe (b):

Tulistettu höyry: 60 tilavuus/tilavuus-% etikkahappoa etikkahappo-anhydridissä 195 °C:ssa.

Höyryvirtaus: 35 g/min 1 minuutin ajan.

5 Vaiheen (b) tuote: asetyyliipitoisuus 16,7 % & 1 % jäännöshappoa.



**Patenttivaatimukset:**

1. Lignoselluloosamateriaalien (LM) asetylointimenetelmä, t u n n e t t u siitä, että siihen sisältyy

5 a) LM:n tuominen läheiseen kosketukseen asetylointiaineen kanssa, joka sisältää pääkomponenttina etikkahappoanhydridiä lämpötilassa 70 - 140 °C ja

b) asetyloidun LM:n tuominen vaiheesta (a) kosketuksiin tulistetun kemiallisen höyryn kanssa, joka sisältää etikkahappoa ja/tai anhydridiä lämpötilassa, joka on yli 140 °C ja vaiheessa (a) tuotetun asetyloidun LM:n etikkahappo- ja etikkahappoanhydridipitoisuuden pienentäminen alle 10 paino-%:iin strippaamalla.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että vaiheessa (a) käytetty asetylointiaine on nesteen ja höyryn seoksen muodossa.

3. Jonkin edellä esitetyn patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että vaiheessa (a) nesteen ja höyryn painosuhde reaktorissa on alueella 1:5 - 5:1.

4. Jonkin edellä esitetyn patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että vaiheessa (a) käytetty asetylointiaine on esilämmitetty lämpötilaan alueella 80 - 140 °C.

5. Jonkin edellä esitetyn patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kuumen asetylointiaineen injektointinopeus reaktoriin vaiheessa (a) on sellainen, että aineen suhde lignoselluloosamateriaaliin (LM) on alueella 1:1 - 10:1 painoihin perustuen.

6. Jonkin edellä esitetyn patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että reaktiolämpötila vaiheessa (a) pidetään oleellisesti vakiona.

7. Patenttivaatimuksen 6 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että reaktiolämpötila vaiheessa (a) pidetään oleellisesti vakiona höyrystämismenetelmällä, jolloin ensimmäisestä reaktorista poistuva höyry on sellaista, että se on kastepisteessään.

8. Jonkin edellä esitetyn patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kontaktiaika reaktorissa vaiheessa (a) on ainakin 1 minuutti.

9. Jonkin edellä esitetyn patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että vaiheesta (a) saatava asetyloitu LM sisältää noin 40 paino-% nestettä.

10. Jonkin edellä esitetyn patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että vaiheesta (a) saatava asetyloitu LM dispergoi-  
5 daan ja sekoitetaan tulistettuun kemialliseen aineeseen, joka sisältää etikkahappoa ja/tai etikkahappoanhydridiä höyrytilassaan asetyloidun LM:n siirtä-  
miseksi toiseen reaktoriin, jotta voitaisiin pienentää sen etikkahappo- ja/tai an-  
hydridipitoisuutta alle 10 paino/paino-%:iin strippaamalla.

10 11. Jonkin edellä esitetyn patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että tulistettu kemiallinen aine höyrytilassaan sisältää  
pääasiassa etikkahappoa.

12. Jonkin edellä esitetyn patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että tulistettu kemiallinen aine on lämpötilassa 140 -  
15 220 °C ja toinen reaktori toimii paineessa 100 - 150 kPa.

13. Jonkin edellä esitetyn patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että tämän kuivaus/strippausvaiheen (b) kesto toises-  
sa reaktorissa on lyhyempi kuin 1 minuutti.

14. Jonkin edellä esitetyn patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että vaiheesta (b) saatava stripattu, asetyloitu LM-  
20 tuote käsitellään edelleen hydrolysointikammiossa, jotta saataisiin poistettua  
tai ainakin minimoitua kemikaalien haju asetyloidussa LM:ssä.

### Patentkrav

1. Förfarande för acetylering av lignocellulosamaterial (LM) k ä n -  
n e t e c k n a t av att det innefattar

(a) att föra LM i intim kontakt med ett acetyleringsmedel innefattan-  
5 de ättiksyraanhydrid som en huvudkomponent vid en temperatur av 70 -  
140 °C, och

(b) att föra acetylerat LM från steg (a) i kontakt med en överhettad  
kemisk ånga innefattande ättiksyra och/eller ättiksyraanhydrid vid en tempe-  
ratur av över 140 °C och reducera innehållet av ättiksyra eller ättiksyraan-  
10 hydrid i acetylerat LM framställt i steg (a) till under 10 vikt% genom strippning.

2. Förfarande enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a t av att  
acetyleringsmedlet som används i steg (a) föreligger i form av en blandning av  
en vätska och en ånga.

3. Förfarande enligt något av föregående patentkrav, k ä n n e -  
15 t e c k n a t av att viktförhållandet mellan vätska och ånga i reaktorn i steg  
(a) är i området från 1:5 till 5:1.

4. Förfarande enligt något av föregående patentkrav, k ä n n e -  
t e c k n a t av att acetyleringsmedlet som används i steg (a) föruppvärms till  
en temperatur i området från 80 till 140 °C.

20 5. Förfarande enligt något av föregående patentkrav, k ä n n e -  
t e c k n a t av att hastigheten för insprutning av det varma acetylerings-  
medlet in i reaktorn i steg (a) är sådan att viktförhållandet mellan medlet och  
lignocellulosamaterialet (LM) är i området från 1:1 till 10:1.

6. Förfarande enligt något av föregående patentkrav, k ä n n e -  
25 t e c k n a t av att reaktionstemperaturen i steg (a) hålls väsentligen kon-  
stant.

7. Förfarande enligt patentkrav 6, k ä n n e t e c k n a t av att re-  
aktionstemperaturen i steg (a) hålls väsentligen konstant genom ett  
förångningsförfarande där ånga som lämnar den första reaktorn är sådan att  
30 den befinner sig vid sin daggpunkt.

8. Förfarande enligt något av föregående patentkrav, k ä n n e -  
t e c k n a t av att kontakttiden i reaktorn i steg (a) är minst 1 minut.

9. Förfarande enligt något av föregående patentkrav, k ä n n e -  
t e c k n a t av att acetylerat LM från steg (a) innehåller ca 40 vikt% vätska.

35 10. Förfarande enligt något av föregående patentkrav, k ä n n e -  
t e c k n a t av att acetylerat LM från steg (a) dispergeras och dras med i det

överhettade kemiska medlet innefattande ättiksyra och/eller ättiksyraanhydrid i ångtillstånd för att transportera acetylerat LM till en andra reaktor för att reducera dess innehåll av ättiksyra och/eller ättiksyraanhydrid till under 10% (vikt/vikt) genom strippning.

5 11. Förfarande enligt något av föregående patentkrav, k ä n n e - t e c k n a t av att det överhettade kemiska medlet i ångtillstånd huvudsakligen utgörs av ättiksyra.

12. Förfarande enligt något av föregående patentkrav, k ä n n e - t e c k n a t av att det överhettade kemiska medlet föreligger vid en tempe-  
10 ratur av 140 - 220 °C och den andra reaktorn drivs vid ett tryck av 100-150 kPa.

13. Förfarande enligt något av föregående patentkrav, k ä n n e - t e c k n a t av att längden av detta torknings-/strippningssteg (b) i den andra reaktorn är kortare än 1 minut.

15 14. Förfarande enligt något av föregående patentkrav, k ä n n e - t e c k n a t av att strippad, acetylerad LM-produkt från steg (b) vidare behandlas i en hydrolyskammare för att avlägsna eller åtminstone minimera lukten av kemikalier i acetylerat LM.



