



(12) BẢN MÔ TẢ SÁNG CHẾ THUỘC BẰNG ĐỘC QUYỀN SÁNG CHẾ

(19) Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN)
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ

(11)



1-0050878

(51)^{2022.01} C08H 7/00; C08L 97/00; C07G 1/00

(13) B

(21) 1-2023-00773

(22) 12/07/2021

(86) PCT/EP2021/069378 12/07/2021

(87) WO 2022/008762 13/01/2022

(30) 10 2020 208 684.2 10/07/2020 DE; 10 2020 134 900.9 23/12/2020 DE

(45) 25/08/2025 449

(43) 25/05/2023 422A

(73) SUNCOAL INDUSTRIES GMBH (DE)

Rudolf-Diesel-Strasse 15, 14974 Ludwigsfelde, Germany

(72) STÜCKER, Alexander (DE); PODSCHUN, Jacob (DE); WITTMANN, Tobias (DE);
KÖHL, Lenz, Aron, Mathis (DE).

(74) Công ty Luật TNHH T&G (TGVN)

(54) PHƯƠNG PHÁP SẢN XUẤT LIGNIN ỔN ĐỊNH CÓ DIỆN TÍCH BỀ MẶT
RIÊNG LỚN, HẠT LIGNIN CÓ THỂ THU ĐƯỢC BẰNG PHƯƠNG PHÁP NÀY
VÀ CHẾ PHẨM CAO SU CHỨA HẠT LIGNIN NÀY

(21) 1-2023-00773

(57) Sáng chế đề cập đến phương pháp sản xuất lignin ở dạng hạt từ chất lỏng chứa nguyên liệu thô chứa lignin, phương pháp này bao gồm ít nhất: bước cho chất lỏng phản ứng với tác nhân liên kết ngang (bước a)), bước kết tủa lignin, nhờ đó tạo thành các hạt lignin trong chất lỏng (bước b)), và bước tách chất lỏng từ các hạt lignin được tạo ra ở bước b) (bước c)), và trong đó, ở bước b), chất lỏng được xử lý nhiệt, sau khi kết tủa, ở nhiệt độ trong khoảng từ 60 °C đến 200 °C trong khoảng thời gian 1 phút đến 6 giờ, và/hoặc, trong bước bổ sung d) sau bước c), các hạt lignin được tách từ chất lỏng được xử lý nhiệt ở nhiệt độ trong khoảng từ 60 °C đến 600°C. Sáng chế cũng đề cập đến các hạt lignin có thể thu được theo phương pháp này, bản thân các hạt lignin, và chế phẩm cao su chứa, không kể các thành phần khác, thành phần độn, thành phần này chứa các hạt lignin làm chất độn.

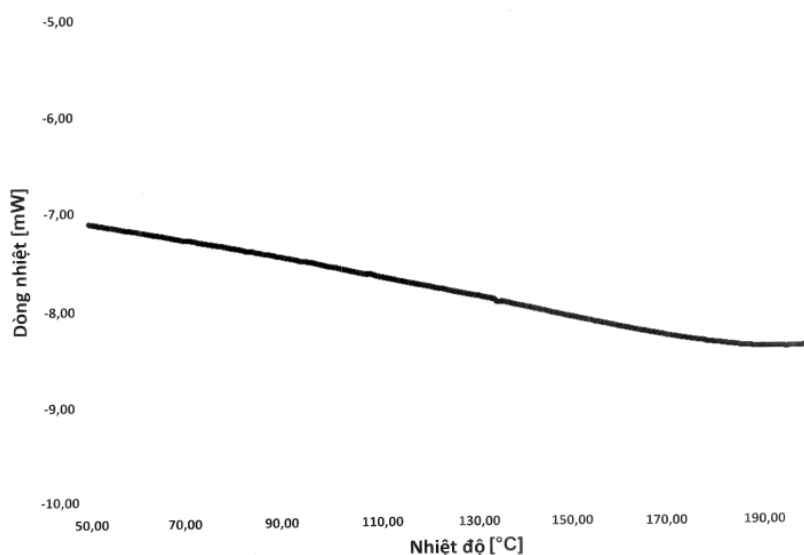


Fig. 1

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến phương pháp sản xuất lignin ở dạng hạt từ chất lỏng chứa nguyên liệu thô chứa lignin, trong đó phương pháp này bao gồm ít nhất một bước phản ứng với tác nhân liên kết ngang (bước a)), bước kết tủa của lignin với sự tạo thành của các hạt lignin trong chất lỏng (bước b)) và tách chất lỏng chứa các hạt lignin được tạo ra ở bước b) (bước c)), và trong đó, trong bước b), chất lỏng sau khi kết tủa được xử lý nhiệt ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 60 °C đến 200 °C trong một khoảng thời gian 1 phút đến 6 giờ, và/hoặc, trong bước d) nữa sau bước c), các hạt lignin được tách khỏi chất lỏng được xử lý nhiệt ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 60 °C đến 600 °C, cũng như các hạt lignin mà có thể thu được theo phương pháp này, đề cập đến các hạt lignin nêu trên, việc sử dụng các hạt lignin làm chất độn, cũng như chế phẩm cao su chứa, không kể các thành phần khác, thành phần độn mà chứa các hạt lignin này làm chất độn.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Lignin từ gỗ cứng, gỗ mềm và cây hàng năm thể hiện độ hòa tan cao trong nhiều môi trường phân cực và kiềm sau khi chiết / thu hồi ở dạng, ví dụ, kraft lignin, lignosulfonat hoặc lignin thủy phân. Lignin thể hiện, *ngoài những đặc tính khác*, sự chuyển pha thủy tinh ở nhiệt độ chủ yếu từ 80 °C đến 150 °C. Cấu trúc vi mô của các hạt lignin bị thay đổi bằng cách làm mềm ở nhiệt độ thấp. Vì vậy, nguyên liệu chứa lignin thường không ổn định, mà thay đổi đặc tính của chúng ở nhiệt độ cao. Hơn nữa, độ hòa tan của lignin trong dung môi phân cực như dioxan và axeton chứa, chẳng hạn, 10% nước hoặc trong môi trường kiềm thường > 95% (Sameni et al., BioResources, 2017, 12, 1548-1565; Podschun et al., European Polymer Journal, 2015, 67, 1-11). Trong US 2013/0116383 A1, việc sản xuất lignin liên kết ngang được bộc lộ, và nó được dự kiến để tăng độ hòa tan của lignin như vậy trong dung môi phân cực, như

dung dịch nước kiềm. Do các đặc tính này và các đặc tính khác, lignin chỉ có thể được sử dụng ở phạm vi giới hạn các ứng dụng vật liệu (DE102013002574A1). Sau đây, lignin được hiểu là tổng của Klason lignin và lignin hòa tan trong axit. Ngoài ra, khối lượng khô có thể còn chứa các thành phần hữu cơ và vô cơ khác.

Để khắc phục được những nhược điểm này, người ta đã đề xuất sản xuất lignin ổn định bằng quá trình cacbon hóa thủy nhiệt hoặc xử lý thủy nhiệt mà được đặc trưng bởi nhiệt độ làm mềm (nhiệt độ chuyển pha thủy tinh) lớn hơn 200 °C (WO2015018944A1). Bằng cách điều chỉnh độ pH trong các phương pháp như vậy, có thể thu được lignin ổn định với phân bố cỡ hạt xác định (WO2015018944A1).

Các phương pháp cải tiến sử dụng lignin làm nguyên liệu thô để sản xuất vật liệu cacbon dạng hạt mà có thể dùng làm, ví dụ, các chất độn chức năng trong chất đàn hồi (WO2017085278A1). Thông số chất lượng thiết yếu cho các chất độn chức năng là diện tích bề mặt ngoài của vật liệu cacbon dạng hạt, mà nó được xác định thông qua phép đo STSA. Các phương pháp như vậy sử dụng quá trình cacbon hóa thủy nhiệt chất lỏng chứa lignin, thường ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 150 °C đến 250 °C. Do hoạt tính cao của lignin ở các nhiệt độ như vậy, cần đạt được việc tinh chỉnh giá trị độ pH, cường độ ion và hàm lượng lignin của chất lỏng chứa lignin cũng như nhiệt độ và khoảng thời gian của quá trình cacbon hóa thủy nhiệt để đạt được diện tích bề mặt riêng lớn. Điều này đạt được bằng cách điều chỉnh độ pH đến giá trị thuộc khoảng kiềm, thường là đến các giá trị trên 7.

Đối với các nguyên liệu cacbon dạng hạt như vậy, điều này mở ra khả năng cho các ứng dụng trong các vật liệu khác với các vật liệu của các lignin ban đầu tương ứng. Do độ hòa tan thấp nhỏ hơn 40% trong môi trường kiềm và diện tích bề mặt riêng lớn hơn 5 m²/g và nhỏ hơn 200 m²/g, chúng có thể được sử dụng làm chất độn gia cố trong chất đàn hồi và thay thế hoàn toàn hoặc một phần muội than.

Nhược điểm của các phương pháp đã biết này là hiệu suất thấp, thường nằm trong khoảng từ 40% đến 60%. Một nhược điểm khác nữa của các phương pháp này là cần nỗ lực để điều chỉnh các đặc tính của chất lỏng chứa lignin (giá trị độ pH, cường độ ion, hàm lượng lignin) phù hợp với các thông số quá trình của quá trình cacbon hóa thủy nhiệt (nhiệt độ và thời gian lưu) để đạt được diện tích bề mặt riêng lớn hơn. Mặc

dù tương đối dễ để đạt được diện tích bề mặt nằm trong khoảng từ 5 m²/g đến 40 m²/g, diện tích bề mặt trên 40 m²/g đạt được trong phòng thí nghiệm dễ hơn ở quy mô công nghiệp, do độ nhạy cần thiết của việc điều chỉnh nêu trên. Có thể giả định rằng việc điều chỉnh nhằm mục đích gia tăng diện tích bề mặt riêng như vậy sẽ dẫn đến sự giảm hiệu suất.

Nhược điểm của các phương pháp ví dụ đã biết từ WO2015018944A1 và WO2017085278A1 là, ngoài việc cần có nhiệt độ tương đối cao như nêu trên để xử lý thủy nhiệt - điều này là cũng bất lợi vì lý do kinh tế, cụ thể là tỷ lệ tương đối cao của các hợp chất hòa tan trong môi trường phân cực hoặc kiềm trong sản phẩm thu được từ bước xử lý thủy nhiệt, các hợp chất tạo thành do phản ứng khử polyme hóa xảy ra ở nhiệt độ tương đối cao được chọn. Tuy nhiên, cụ thể là khi lignin đã được xử lý thủy nhiệt thu được được sử dụng làm các chất độn chức năng trong chất đàn hồi, độ không hòa tan cao nhất có thể có trong các môi trường nêu trên được mong muốn hoặc cần thiết. Một bất lợi khác của các phương pháp đã biết ví dụ từ WO2015018944A1 và WO2017085278A1 là ở chỗ lignin đã được xử lý thủy nhiệt có thể thu được từ chúng có hàm lượng các hợp chất hữu cơ tương đối cao mà có thể có khí thoát ra từ đó (khí thải), do đó chúng phải được gia nhiệt đến nhiệt độ từ 150 °C đến 250 °C trong bước xử lý riêng riêng sau khi sản xuất chúng để đạt được các thông số kỹ thuật liên quan đến khí thải và/hoặc để đảm bảo trung tính về mùi.

Một phương pháp đã biết khác để làm tăng hiệu suất của chất rắn và tăng cường sự chuyển hóa lignin để sản xuất nhiên liệu từ huyền phù chứa dung dịch đen đã được làm khô và nước bằng quá trình cacbon hóa thủy nhiệt ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 220 °C đến 280 °C là bổ sung formaldehyt [Bioressource Technologie 2012, 110715-718, Kang et al.]. Kang và đồng tác giả gợi ý bổ sung 37 g formaldehyt tính trên 100 g lignin khô ở hàm lượng chất rắn 20% (100 ml dung dịch formaldehyt 2,8% trên 25 g chất khô thu được bằng cách làm khô dung dịch đen với hàm lượng lignin là 30% tính trên chất khô). Điều này cho phép gia tăng sự chuyển hóa lignin được chứa trong dung dịch đen thành các chất rắn từ 60% - 80% đến giá trị nằm trong khoảng từ 90% đến 100%, với các giá trị cao nhất đạt được ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 220 °C đến 250 °C. Giáp pháp kỹ thuật đã biết này cho rằng sự gia tăng hiệu suất là

do sự polyme hóa giữa formaldehyt, chất rắn trong dung dịch đen, và các sản phẩm cacbon hóa được tạo thành từ chất rắn này (trang 716, đoạn cuối).

Nhược điểm của giải pháp kỹ thuật đã biết này:

- liều đặc hiệu cao của formaldehyt là 37 g trên 100 g chất khô lignin,
- hàm lượng tro cao của chất khô được sử dụng cũng như của sản phẩm được tạo thành từ nó,
- nhiệt độ quá trình cao và áp suất quá trình cao liên quan đến nó,
- sự polyme hóa giữa formaldehyt, chất rắn trong dung dịch đen cũng như các sản phẩm cacbon hóa được tạo thành từ chất rắn này,
- độ hòa tan cao của sản phẩm thu được,
- tỷ lệ của các thành phần tạo mùi hoặc dễ bay hơi là cao, và
- sự hạn chế có liên quan của việc sử dụng sản phẩm này cho các ứng dụng nhiên liệu (xem Kang et al.).

Vì vậy, cần có các phương pháp mới để sản xuất lignin ổn định ở dạng hạt và cần có các sản phẩm thu được bằng các phương pháp này, cũng như các nguyên liệu được sản xuất bằng cách sử dụng các sản phẩm này, tất cả đều không có những nhược điểm nêu trên của các phương pháp và sản phẩm đã biết.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Mục đích của sáng chế là đề xuất phương pháp tạo ra lignin ổn định thích hợp cho các ứng dụng vật liệu đồng thời đạt được hiệu suất cao.

Mục đích của sáng chế cụ thể là đề xuất phương pháp

- làm giảm độ hòa tan của lignin trong môi trường kiềm và/hoặc phân cực,
- làm tăng hoặc loại bỏ nhiệt độ chuyển pha thủy tinh của lignin,
- tạo ra lignin ổn định có các đặc tính có lợi của hạt,
- tạo ra các sản phẩm ổn định có, nếu có, các hợp chất hữu cơ chỉ với hàm lượng thấp mà có thể được thoát ra từ đó (khí thải),

- có hiệu suất cao và/hoặc
- chỉ yêu cầu nhiệt độ tương đối thấp, cụ thể là để xử lý môi trường lỏng, sao cho có thể thực hiện trình tự quy trình đơn giản và có lợi về mặt kinh tế so với các phương pháp thuộc tình trạng kỹ thuật.

Mục tiêu này đạt được bởi các đối tượng được yêu cầu bảo hộ trong bộ yêu cầu bảo hộ cũng như các phương án được ưu tiên của các đối tượng này như được mô tả trong phần mô tả sau đây. Cụ thể bất ngờ là, mục tiêu này có thể được giải quyết bằng phương pháp trong đó, *không kể những chất khác*, tác nhân kết tủa được dùng để kết tủa lignin đã được hòa tan từ dung dịch với sự tạo thành của các hạt lignin.

Trong đối tượng thứ nhất, sáng chế đề cập đến phương pháp sản xuất lignin ở dạng hạt từ chất lỏng chứa nguyên liệu thô chứa lignin, trong đó lignin này ít nhất được hòa tan một phần trong chất lỏng, trong đó phương pháp này bao gồm các bước sau:

- a) cho lignin được hòa tan trong chất lỏng phản ứng với ít nhất một tác nhân liên kết ngang trong chất lỏng ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 50 °C đến 180 °C để thu được lignin được cải biến được hòa tan trong chất lỏng,
- b) kết tủa lignin cải biến được hòa tan thu được ở bước a) bằng cách trộn chất lỏng với tác nhân kết tủa ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 0 °C đến dưới 150 °C với sự tạo thành các hạt lignin trong chất lỏng, và
- c) tách chất lỏng ra khỏi các hạt lignin được tạo ra ở bước b),

trong đó:

ở bước b) chất lỏng được trộn với tác nhân kết tủa được xử lý nhiệt sau khi kết tủa ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 60 °C đến 200 °C, tốt hơn là từ 80 °C đến 150 °C, đặc biệt tốt hơn là từ 80 °C đến dưới 150 °C, trong khoảng thời gian từ 1 phút đến 6 giờ, và/hoặc

trong bước bổ sung d) ở sau bước c), các hạt lignin được tách từ chất lỏng được xử lý nhiệt ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 60 °C đến 600 °C,

hoặc

phương pháp sản xuất lignin ở dạng hạt từ chất lỏng chứa nguyên liệu thô chứa lignin, trong đó lignin được hòa tan ít nhất một phần trong chất lỏng, trong đó phương pháp này bao gồm các bước sau:

- a) cho lignin đã được hòa tan trong chất lỏng phản ứng với ít nhất một tác nhân liên kết ngang trong chất lỏng ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 50 °C đến 180 °C để thu được lignin được cải biến được hòa tan trong chất lỏng,
- b) kết tủa lignin cải biến được hòa tan thu được ở bước a) bằng cách trộn chất lỏng với tác nhân kết tủa ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 0 °C đến dưới 150 °C với sự tạo thành các hạt lignin trong chất lỏng, và
- c) tách chất lỏng ra khỏi các hạt lignin được tạo ra ở bước b),

trong đó:

ở bước b) chất lỏng được trộn với tác nhân kết tủa được xử lý nhiệt ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 80 °C đến 150 °C, và/hoặc

trong bước bổ sung d) sau bước c), các hạt lignin được tách từ chất lỏng được xử lý nhiệt ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 60 °C đến 600 °C.

Trong một đối tượng khác, sáng chế cũng đề cập đến các hạt lignin có thể thu được bằng phương pháp theo sáng chế, trong đó các hạt lignin này:

có giá trị d₅₀ của phân bố cỡ hạt, tương ứng với trung bình theo thể tích, nhỏ hơn 500 µm, tốt hơn là nhỏ hơn 50 µm, tốt hơn nữa là nhỏ hơn 20 µm, và/hoặc có diện tích bề mặt STSA nằm trong khoảng từ 2 m²/g đến 180 m²/g, tốt hơn là 10 m²/g đến 180 m²/g, tốt hơn là từ 20 m²/g đến 180 m²/g, tốt hơn nữa là từ 35 m²/g đến 150 hoặc 180 m²/g, đặc biệt tốt hơn là từ 40 m²/g đến 120 hoặc 180 m²/g.

Trong một đối tượng khác, sáng chế cũng đề cập đến các hạt lignin, trong đó các hạt lignin này:

có giá trị d₅₀ của phân bố cỡ hạt, tương ứng với trung bình theo thể tích, nhỏ hơn 500 µm, tốt hơn là nhỏ hơn 50 µm, tốt hơn nữa là nhỏ hơn 20 µm, và/hoặc

có diện tích bề mặt STSA nằm trong khoảng từ 2 m²/g đến 180 m²/g, tốt hơn là 10 m²/g đến 180 m²/g, tốt hơn nữa là từ 20 m²/g đến 180 m²/g, tốt hơn nữa là từ 35 m²/g đến 150 hoặc 180 m²/g, đặc biệt tốt hơn là từ 40 m²/g đến 120 hoặc 180 m²/g,

trong đó các hạt có tỷ lệ hợp chất hòa tan trong môi trường kiềm nhỏ hơn 30%, tốt hơn là nhỏ hơn 25%, đặc biệt tốt hơn là nhỏ hơn 20%, ngoài ra tốt hơn là nhỏ hơn 15%, đặc biệt tốt hơn nữa là nhỏ hơn 10%, tốt hơn nữa là nhỏ hơn 7,5%, cụ thể là nhỏ hơn 5%, tốt nhất là nhỏ hơn 2,5% hoặc nhỏ hơn 1%, so với tổng khối lượng của hạt, tương ứng, trong đó môi trường kiềm là dung dịch nước NaOH (0,1 mol/l hoặc 0,2 mol/l), và tỷ lệ này được xác định theo phương pháp được mô tả trong phần mô tả và các hạt có tỷ lệ hợp chất hữu cơ mà khí có thể được thoát ra từ đó (khí thải), như được xác định bởi phương pháp phân tích giải hấp nhiệt theo VDA 278 (05/2016), nằm ở < 200 µg/g, đặc biệt tốt hơn là < 175 µg/g hạt lignin, đặc biệt tốt hơn nữa là < 150 µg/g hạt lignin, tốt hơn nữa là < 100 µg/g hạt lignin, tốt hơn nữa là < 50 µg/g hạt lignin, cụ thể là < 25 µg/g hạt lignin.

Bằng phương pháp theo sáng chế, các hạt lignin ổn định với diện tích bề mặt riêng lớn, chẳng hạn, lignin ổn định với diện tích bề mặt STSA ít nhất là 2 m²/g, tốt hơn là 10 m²/g, có thể được tạo ra từ nguyên liệu thô chứa lignin. Để tạo thành các hạt này, chỉ yêu cầu nhiệt độ tương đối thấp trong môi trường lỏng. Điều này cho phép quản lý quy trình đơn giản và có lợi về mặt kinh tế.

Ngoài ra, sản phẩm có thể thu được theo sáng chế khác biệt ở chỗ chỉ có tỷ lệ rất thấp các hợp chất hòa tan trong môi trường phân cực hoặc kiềm, nếu có, tốt hơn là ≤ 30%, đặc biệt tốt hơn là ≤ 20%, đặc biệt tốt hơn nữa là ≤ 10%, tốt hơn nữa là nhỏ hơn 7,5%, cụ thể là nhỏ hơn 5%, tốt nhất là nhỏ hơn 2,5% hoặc nhỏ hơn 1%, so với tổng khối lượng của chúng, tương ứng, nếu các sản phẩm này được dùng làm các chất độn chức năng trong chất đàn hồi. Trong ngữ cảnh này, đã phát hiện ra rằng cụ thể là trình tự quá trình được lựa chọn có thể được ngăn ngừa hoặc ít nhất là ngăn ngừa phần lớn sự xuất hiện của các phản ứng khử polyme hóa, gây ra tỷ lệ hợp chất hòa tan trong môi trường phân cực hoặc kiềm là tương đối thấp. Trong ngữ cảnh này, cụ thể đã phát hiện ra rằng đối với phương pháp thay thế cho phương pháp theo sáng chế, theo đó

các hạt lignin được tách từ chất lỏng được xử lý nhiệt ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 60 đến 600 °C trong bước bổ sung d) sau khi thực hiện bước c), khoảng nhiệt độ được chọn của bước xử lý nhiệt phù hợp với tỷ lệ tương đối thấp của các hợp chất hòa tan trong môi trường phân cực hoặc kiềm trong sản phẩm được tạo ra theo sáng chế. Đã chỉ ra trong phần thí nghiệm của tài liệu này rằng việc xử lý nhiệt ở nhiệt độ thấp hơn như 40 °C (Ví dụ “tách nước PS2 5”), như đã được chọn, chẳng hạn, trong ví dụ 1 của US 2013/0116383 A1 là nhiệt độ làm khô, dẫn đến độ hòa tan cao hơn đáng kể và, theo sáng chế, không mong muốn trong môi trường phân cực hoặc kiềm. Điều này là phù hợp với hướng dẫn chung của US 2013/0116383 A1 nhằm mục đích cải thiện độ hòa tan, nhưng trái ngược với mục đích được dự kiến bởi sáng chế này.

Hơn nữa, sản phẩm theo sáng chế khác biệt bởi việc, nếu có, chỉ chứa hàm lượng thấp các hợp chất hữu cơ mà khí có thể thoát ra ngoài (khí thải), như được xác định bằng phương pháp phân tích giải hấp nhiệt theo VDA 278 (05/2016). Vì vậy, chúng đáp ứng các thông số kỹ thuật công nghiệp cụ thể là liên quan đến khí thải và/hoặc trung tính về mùi, mà không cần một bước xử lý riêng rẽ khác để làm giảm hàm lượng của các hợp chất hữu cơ mà khí có thể được thoát ra từ đó. Tốt hơn là, các hạt lignin có tỷ lệ hợp chất hữu cơ mà khí có thể được thoát ra từ đó (khí thải), như được xác định bằng phương pháp phân tích giải hấp nhiệt theo VDA 278 (05/2016), ở < 200 µg/g, đặc biệt tốt hơn là ở < 175 µg/g hạt lignin, đặc biệt tốt hơn nữa là ở < 150 µg/g hạt lignin, ngoài ra tốt hơn là ở < 100 µg/g hạt lignin, đặc biệt tốt hơn là ở < 50 µg/g hạt lignin, trong một số trường hợp ở < 25 µg/g hạt lignin.

Hơn nữa, đặc biệt bất ngờ phát hiện ra rằng khoảng thời gian xử lý được lựa chọn của quá trình xử lý nhiệt ở bước b) từ 1 phút đến 6 giờ đạt được và cho phép đạt được độ hòa tan chậm cần thiết nêu trên cụ thể là trong môi trường kiềm (“Độ hòa tan trong kiềm”). Tương tự, bất ngờ đã phát hiện ra rằng khoảng thời gian xử lý được lựa chọn của quá trình xử lý nhiệt ở bước b) từ 1 phút đến 6 giờ đạt được và cho phép chỉ đạt được các mức phát thải thấp mong muốn nêu trên. Vì vậy, việc xử lý nhiệt không chỉ đơn thuần là đông tụ các hạt. Cụ thể là đã phát hiện ra rằng các tác dụng có lợi này có thể đạt được khi khoảng thời gian xử lý nhiệt sau kết tủa ở bước b) ít nhất là 5 hoặc ít nhất 10 phút, tốt hơn là ít nhất 15 hoặc ít nhất 20 phút, đặc biệt tốt hơn là ít nhất 25

phút hoặc ít nhất 30 phút, hoặc khoảng thời gian xử lý nhiệt sau khi kết tủa ở bước b) nằm trong khoảng từ 5 phút đến 5 giờ, tốt hơn là từ 10 phút đến 4,5 giờ, đặc biệt tốt hơn là từ 15 phút đến 4 giờ, đặc biệt tốt hơn là từ 20 phút đến 3,5 giờ, cụ thể là từ 25 hoặc 30 phút đến 3 giờ. Cụ thể là, không thể đạt được độ hòa tan trong kiềm mong muốn và/hoặc các giá trị phát thải mong muốn khi khoảng thời gian xử lý nhiệt ở bước b) quá ngắn. Ngoài ra, đã biết rằng với khoảng thời gian xử lý nhiệt quá dài ở bước b) cỡ hạt của các hạt lignin, được xác định là giá trị d₅₀ của phân bố cỡ hạt, tương ứng với trung bình theo thể tích, sẽ quá cao, điều này có thể, ví dụ liên quan đến việc sử dụng các hạt làm chất độn, có bất lợi, và biết rằng diện tích bề mặt STSA của hạt sẽ trở nên quá thấp với khoảng thời gian xử lý quá dài.

Một đối tượng khác của sáng chế là việc sử dụng các hạt lignin làm chất độn, cụ thể là trong các chế phẩm cao su.

Một đối tượng khác của sáng chế là chế phẩm cao su chứa ít nhất một thành phần cao su và ít nhất một thành phần độn, trong đó thành phần độn chứa các hạt lignin theo sáng chế ở dạng chất độn, trong đó chế phẩm cao su tốt hơn là có thể lưu hóa.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Fig. 1 là đường cong DSC, như được xác định bằng phương pháp phân tích nhiệt vi sai, của lignin ổn định từ PS2 gia nhiệt 2 không thể hiện bất kỳ nhiệt độ chuyển pha thủy tinh nào lên tới 200 °C.

Fig. 2 là phổ ¹³C-NMR của nguyên liệu thô chứa lignin (đường nét liền) và lignin cải biến (PS2 tách nước 5, đường nét đứt).

Fig. 3 là phổ ¹³C-NMR của lignin cải biến (PS2 tách nước 5, đường nét liền) và lignin ổn định (PS2 gia nhiệt 6, đường nét đứt).

Fig. 4 chỉ ra số đo phân bố cỡ hạt PSD của PS2 gia nhiệt 2 (đỉnh, d₅₀ = 12,0 μm) và PS2 gia nhiệt 4 (đáy, d₅₀ = 12,2 μm).

Fig. 5 thể hiện ảnh chụp bằng kính hiển vi điện tử quét của các hạt của PS2 gia nhiệt 1, trong đó diện tích bề mặt cũng được thể hiện rõ ràng từ cấu trúc hạt mịn.

Fig. 6 thể hiện giá trị độ pH và độ dẫn điện của nguyên liệu thô chứa lignin, PS2 tách nước 6, PS2 tách nước 9 và PS tách nước 10.

Fig. 7 thể hiện độ hòa tan của nguyên liệu thô chứa lignin, PS2 tách nước 9 và

PS2 tách nước 11 trong dimetylformamit.

Fig. 8 thể hiện độ hòa tan của nguyên liệu thô chứa lignin, PS2 tách nước 6 và PS2 tách nước 8 trong hỗn hợp gồm etanol và nước (1:1).

Fig. 9 thể hiện mức phát thải theo VDA278 của PS2 tách nước 6, PS2 tách nước 8, PS2 tách nước 9 và PS2 tách nước 11.

Fig. 10 là phổ ^{13}C -NMR của nguyên liệu thô chứa lignin (đường nét liền màu đen) và lignin đã ổn định trong bước b) (PS2 tách nước 10, PS2 tách nước 8, PS2 tách nước 15, PS2 tách nước 20, đường nét liền màu xám và đường nét đứt màu đen).

Fig. 11 thể hiện quá trình của dòng nhiệt, được đo bằng DSC, của hạt đã được làm ổn định ở bước b) sau quy trình kết tủa.

Fig. 12 thể hiện thành phần của các khối kiến tạo lignin theo tỷ lệ phần trăm, như được xác định bằng Py-GC/MS.

Fig. 13 thể hiện số đo của phân bố cỡ hạt PSD của PS2 tách nước 8 ($d_{50} = 2,1 \mu\text{m}$), PS2 tách nước 9 ($d_{50} = 1,9 \mu\text{m}$), PS2 tách nước 10 ($d_{50} = 1,7 \mu\text{m}$), PS2 tách nước 11 ($d_{50} = 1,7 \mu\text{m}$), PS2 tách nước 12 ($d_{50} = 135,2 \mu\text{m}$).

Fig. 14 thể hiện số đo của phân bố cỡ hạt PSD của PS2 tách nước 17 ($d_{50} = 125,2 \mu\text{m}$) và PS2 tách nước 15 ($d_{50} = 2,4 \mu\text{m}$).

Fig. 15 thể hiện số đo của phân bố cỡ hạt PSD của PS2 tách nước 19 ($d_{50} = 27,1 \mu\text{m}$) và PS2 tách nước 20 ($d_{50} = 2,4 \mu\text{m}$).

Fig. 16 thể hiện số đo của phân bố cỡ hạt PSD của PS2 tách nước 6 ($d_{50} = 6,5 \mu\text{m}$).

Mô tả chi tiết sáng chế

Trong ngữ cảnh của sáng chế này, lignin ở dạng hạt được sản xuất bằng phương pháp theo sáng chế sẽ được đề cập đến ở dạng lignin ổn định. Để làm ổn định các hạt lignin, chất lỏng được trộn với tác nhân kết tủa ở bước b) được xử lý nhiệt sau khi kết tủa ở bước b) ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ đến $200\text{ }^{\circ}\text{C}$, tốt hơn là từ $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ đến $150\text{ }^{\circ}\text{C}$, đặc biệt tốt hơn là từ $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ đến dưới $150\text{ }^{\circ}\text{C}$, tốt hơn là trong một khoảng thời gian 1 phút đến 6 giờ, và/hoặc trong bước d) sau bước c), các hạt lignin được tách từ chất lỏng được xử lý nhiệt ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ đến $600\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Nguyên liệu thô chứa lignin được ưu tiên

Trong phương pháp theo sáng chế, chất lỏng chứa nguyên liệu thô chứa lignin được dùng làm nguyên liệu ban đầu, trong đó lignin này ít nhất được hòa tan một phần trong chất lỏng.

Nguyên liệu thô chứa lignin được ưu tiên cụ thể là:

- dung dịch đen từ bước nghiền bột giấy kraft của sinh khối gỗ hoặc chất rắn được tạo ra từ nó (chẳng hạn, LignoBoost lignin, LignoForce lignin),
- chất rắn từ quá trình thủy phân sinh khối gỗ nhờ enzym,
- dung dịch đen từ quá trình nghiền bột giấy của sinh khối gỗ bằng sulfite (lignosulfonat) hoặc chất rắn được tạo ra từ nó, hoặc
- chất lỏng từ quá trình nghiền bột sinh khối gỗ bằng các dung môi hữu cơ như, chẳng hạn, etanol, hoặc axit hữu cơ, hoặc chất rắn được tạo ra từ nó (chẳng hạn, lignin Organosolv).

Chất rắn được tạo ra từ chất lỏng chứa lignin nêu trên như rượu đen về bản chất là chất rắn chứa lignin. Chúng có thể, chẳng hạn, thu được bằng cách tách riêng các thành phần chất lỏng ra khỏi chất lỏng chứa lignin, chẳng hạn, bằng cách làm bay hơi, trong đó tùy ý các bước xử lý khác có thể được thực hiện, chẳng hạn, tinh chế. Các chất rắn chứa lignin như vậy là sẵn có trên thị trường.

Nếu nguyên liệu thô chứa lignin là chất lỏng, bản thân nó có thể được sử dụng làm chất lỏng chứa nguyên liệu thô chứa lignin, trong đó ít nhất một phần lignin được hòa tan trong chất lỏng. Đương nhiên, các chất lỏng hoặc phụ gia khác có thể được bao gồm, nếu cần.

Nếu nguyên liệu thô chứa lignin là chất rắn, chúng sẽ được trộn với một chất lỏng sao cho chất lỏng được chứa trong đó sẽ được hòa tan hoàn toàn hoặc một phần trong chất lỏng ở giai đoạn hòa tan trước bước a) (giai đoạn xử lý thứ nhất) để tạo ra một chất lỏng thích hợp cho phương pháp theo sáng chế mà chứa nguyên liệu thô chứa lignin, chứa lignin được hòa tan trong chất lỏng.

Có lợi là, ở giai đoạn hòa tan, nguyên liệu thô chứa lignin được trộn với một chất lỏng và được hòa tan ít nhất một phần trong chất lỏng này. Chất lỏng có thể bao

gồm vài chất, và chất phụ gia có thể được bổ sung vào chất lỏng làm tăng độ hòa tan của nguyên liệu thô chứa lignin hoặc hữu dụng theo cách khác. Chất lỏng có thể chứa nước và/hoặc dung môi hữu cơ.

Theo một phương án được ưu tiên, quá trình hòa tan của nguyên liệu thô chứa lignin được tiến hành trong chất lỏng kiềm. Chất lỏng được ưu tiên bao gồm nước, chẳng hạn, dung dịch nước kiềm. Chất lỏng được ưu tiên bao gồm natri hydroxit, nước vôi trong và/hoặc dung dịch xút ăn da.

Theo một phương án được ưu tiên khác, quá trình hòa tan của nguyên liệu thô chứa lignin được tiến hành trong chất lỏng có tính axit, chẳng hạn, dung dịch nước axit. Chất lỏng được ưu tiên bao gồm nước và ít nhất một axit carboxylic, ví dụ axit formic, axit xitric và/hoặc axit axetic. Theo một phương án được ưu tiên, chất lỏng có thể chứa axit carboxylic, chẳng hạn, axit formic và/hoặc axit axetic, với lượng lớn, chẳng hạn, lớn hơn 50% khối lượng hoặc lớn hơn 80% khối lượng, chất lỏng, trong đó nó có thể là axit carboxylic loại kỹ thuật không chứa lớn hơn 10% khối lượng nước.

Chất lỏng có thể còn bao gồm rượu, ví dụ etanol.

Đặc biệt tốt hơn là chất lỏng bao gồm hoặc được chọn từ:

- dung dịch nước axit hoặc dung dịch nước kiềm, tốt hơn là natri hydroxit,
- ít nhất một axit carboxylic, tốt hơn là axit formic và/hoặc axit axetic, hoặc
- ít nhất một rượu, tốt hơn là etanol.

Ngoài lignin đã được hòa tan phản ứng với tác nhân liên kết ngang trong giai đoạn xử lý thứ nhất (bước a)), lignin chưa được hòa tan cũng có thể có mặt ở dạng được phân tán trong chất lỏng. Vì vậy, đối với phương pháp theo sáng chế, không nhất thiết toàn bộ lignin có mặt trong chất lỏng phải ở dạng hòa tan. Theo một số biến thể, lớn hơn 0,5%, lớn hơn 1%, lớn hơn 2,5%, lớn hơn 5% hoặc lớn hơn 10% chất khô của nguyên liệu thô chứa lignin không được hòa tan. Theo một số biến thể, lớn hơn 0,5%, lớn hơn 1%, lớn hơn 2,5%, lớn hơn 5% hoặc lớn hơn 10% lignin của nguyên liệu thô chứa lignin không được hòa tan.

Đã phát hiện ra rằng các đặc tính sau đây của chất lỏng được đưa vào ở bước

a) (giai đoạn xử lý thứ nhất), chứa nguyên liệu thô chứa lignin, đặc biệt thích hợp để quản lý quy trình thành công:

- Có lợi là, lớn hơn 50%, tốt hơn là lớn hơn 60%, đặc biệt tốt hơn là lớn hơn 70%, ngoài ra tốt hơn là lớn hơn 80%, cụ thể là lớn hơn 90%, ngoài ra tốt hơn là lớn hơn 95% chất khô của nguyên liệu thô chứa lignin được hòa tan trong chất lỏng.
- Có lợi là, lớn hơn 50%, tốt hơn là lớn hơn 60%, đặc biệt tốt hơn là lớn hơn 70%, ngoài ra tốt hơn là lớn hơn 80%, cụ thể là lớn hơn 90%, ngoài ra tốt hơn là lớn hơn 95% lignin của nguyên liệu thô chứa lignin được hòa tan trong chất lỏng.
- Có lợi là, hàm lượng chất khô của chất lỏng chứa nguyên liệu thô chứa lignin cao hơn 3%, đặc biệt tốt hơn là cao hơn 4%, đặc biệt tốt hơn nữa là cao hơn 5%.
- Có lợi là, hàm lượng chất khô chất lỏng chứa nguyên liệu thô chứa lignin thấp hơn 25%, tốt hơn là thấp hơn 20%, đặc biệt tốt hơn là thấp hơn 18%.

Trong đơn sáng chế này, tất cả các giá trị phần trăm được đưa ra dựa trên phần trăm khối lượng, trừ khi được chỉ ra theo cách khác.

Lignin của nguyên liệu thô chứa lignin có thể được xác định ở dạng Klason lignin và ở dạng lignin hòa tan trong axit. Klason lignin mô tả, theo Tappi T 222 om-02 (<https://www.tappi.org/content/SARG/T222.pdf>), số đo phân tích có thể thay đổi sau khi xử lý trong 72% H₂SO₄ và là sản phẩm cần định lượng trong phương pháp phân tích này. Lignin có thể là, chẳng hạn, lignin Kraft, lignosulfonat hoặc lignin thủy phân, với lignosulfonat thường ít được ưu tiên. Lignin có mặt các nhóm chức mà thông qua đó có thể liên kết ngang. Lignin có thể có mặt, chẳng hạn, các hợp chất phenol thơm, các nhóm hydroxy thơm và béo và/hoặc các nhóm carboxy làm các đơn vị có thể liên kết ngang.

Các phương án được ưu tiên của giai đoạn xử lý thứ nhất

Phương pháp theo sáng chế bao gồm giai đoạn xử lý thứ nhất, ở đây còn được

đề cập đến như là bước a), trong đó a) lignin được hòa tan trong chất lỏng được phản ứng với ít nhất một tác nhân liên kết ngang trong chất lỏng ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 50 °C đến 180 °C để thu được lignin cải biến được hòa tan trong chất lỏng. Phản ứng được tiến hành một cách nhanh chóng trong chất lỏng được chuyển động trong đó sự chuyển động này có thể được gây ra ví dụ bằng cách khuấy hoặc tuần hoàn lại chất lỏng. Tốt hơn là, bước a) được tiến hành ở giá trị độ pH của chất lỏng trong khoảng từ 7 đến 14, đặc biệt tốt hơn là từ > 7 đến 14, đặc biệt tốt hơn nữa là từ 8 đến 13,5 và cụ thể là từ 9 đến 13, tốt hơn nữa là tối đa là 12, như trong trường hợp từ 9 đến 12, ngoài ra tốt hơn là tối đa là 11,5, như trong trường hợp từ 9 đến 11,5.

Theo một phương án được ưu tiên của giai đoạn xử lý thứ nhất, tác nhân liên kết ngang được bổ sung vào chất lỏng mà chứa nguyên liệu thô chứa lignin. Tác nhân liên kết ngang có thể tùy ý được bổ sung trước hoặc trong khi bổ sung chất lỏng vào nguyên liệu thô chứa lignin. Theo một phương án thay thế, tiền chất của tác nhân liên kết ngang được bổ sung thay cho tác nhân liên kết ngang được tạo thành *in situ* từ tiền chất này. Các chi tiết sau đây của tác nhân liên kết ngang cũng áp dụng cho các tác nhân liên kết ngang được tạo thành *in situ* từ tiền chất.

Tác nhân liên kết ngang có ít nhất một nhóm chức mà có thể phản ứng với các nhóm liên kết ngang của lignin. Tác nhân liên kết ngang tốt hơn là có ít nhất một nhóm chức được chọn từ aldehyt, anhydrit của axit carboxylic, epoxit, các nhóm hydroxyl và isoxyanat, hoặc tổ hợp của chúng.

Nếu tác nhân liên kết ngang có nhóm chức mà có thể phản ứng với hai nhóm có thể liên kết ngang của lignin trong quá trình phản ứng, như, chẳng hạn nhóm aldehyt, anhydrit axit hoặc epoxit, một nhóm chức như vậy là đủ. Theo cách khác, tác nhân liên kết ngang có ít nhất hai nhóm chức, như, chẳng hạn, các nhóm hydroxyl hoặc isoxyanat mà có thể phản ứng với các nhóm liên kết ngang của lignin.

Theo một phương án được ưu tiên, ít nhất một tác nhân liên kết ngang được chọn từ ít nhất một aldehyt, epoxit, anhydrit axit, polyisoxyanat hoặc polyol, trong đó ít nhất một tác nhân liên kết ngang tốt hơn là được chọn từ các aldehyt, đặc biệt tốt hơn là formaldehyt, furfural hoặc aldehyt đường. Polyisoxyanat là hợp chất với ít nhất hai nhóm isoxyanat, trong đó diisoxyanat hoặc triisoxyanat được ưu tiên. Polyol là

hợp chất với ít nhất hai nhóm hydroxyl, trong đó diol hoặc triol được ưu tiên.

Trong giai đoạn xử lý thứ nhất (theo bước a)), lignin được hòa tan trong một chất lỏng và chứa, chẳng hạn, các hợp chất phenol thơm, các nhóm hydroxyl thơm và béo và/hoặc các nhóm carboxylic làm các đơn vị có thể liên kết ngang, và ít nhất một tác nhân liên kết ngang có mặt ít nhất một nhóm chức làm đơn vị có thể liên kết ngang có khả năng phản ứng với đơn vị có thể liên kết ngang của lignin được đưa đi phản ứng ở nhiệt độ cao trong khoảng thời gian xác định, vì vậy tạo ra lignin cải biến được hòa tan.

Khi sử dụng tác nhân liên kết ngang hai chức, hai mol đơn vị có thể liên kết ngang là sẵn có trên một mol tác nhân liên kết ngang hai chức. Theo đó, khi sử dụng tác nhân liên kết ngang ba chức, ba mol đơn vị có thể liên kết ngang là sẵn có trên một mol tác nhân liên kết ngang ba chức, và cứ như vậy. Ở đây cần lưu ý rằng mặc dù tác nhân liên kết ngang là đa chức, thường chỉ một phần của các nhóm sẵn có là phản ứng, do khả năng phản ứng giảm khi các nhóm này phản ứng lại, một phần là do cản trở về mặt không gian và một phần là do sự dịch chuyển điện tích.

Trong phần trình bày sau đây, đơn vị có thể liên kết ngang của tác nhân liên kết ngang dùng để chỉ đơn vị mà có thể phản ứng với đơn vị có thể liên kết ngang của lignin. Nhóm chức mà có khả năng phản ứng với hai nhóm có thể liên kết ngang của lignin trong quá trình phản ứng, như, chẳng hạn, nhóm aldehyt, anhydrit axit hoặc epoxit, được tính là hai đơn vị có thể liên kết ngang theo đó.

Tốt hơn là, lượng dùng của tác nhân liên kết ngang được tiến hành sao cho tối đa là 4 mol, tốt hơn là tối đa là 3 mol, tốt hơn nữa là tối đa là 2,5 mol, đặc biệt tốt hơn là tối đa là 2 mol, thậm chí tốt hơn nữa là tối đa là 1,75 mol, cụ thể là tối đa là 1,5 mol đơn vị có thể liên kết ngang của tác nhân liên kết ngang có mặt trên một mol đơn vị có thể liên kết ngang với nó trong lignin được sử dụng.

Tốt hơn là, lượng dùng của tác nhân liên kết ngang được thực hiện sao cho ít nhất 0,2 mol, tốt hơn là ít nhất 0,5 mol, tốt hơn nữa là ít nhất 0,75 mol, tốt hơn nữa là ít nhất 1 mol, đặc biệt tốt hơn là ít nhất 1,1 mol, cụ thể là ít nhất 1,15 mol, đơn vị có thể liên kết ngang của tác nhân liên kết ngang có mặt trên một mol đơn vị có thể liên

kết ngang với nó trong lignin được sử dụng.

Tốt hơn là, lượng dùng của tác nhân liên kết ngang nằm trong khoảng từ 0,2 mol đến 4 mol, tốt hơn nữa là ở 0,5 mol đến 3 mol, đặc biệt tốt hơn là ở 1 đến 2 mol.

Tác nhân liên kết ngang có thể phản ứng trong lignin với các vị trí ortho và para tự do thuộc vòng phenol (các nhóm phenol guaiacyl và các nhóm p-hydroxyphenyl). Tác nhân liên kết ngang thích hợp để phản ứng ở các vị trí ortho và para tự do của các vòng phenol ví dụ là các aldehyt như formaldehyt, furfural, 5-hydroxymetyl furfural (5-HMF), hydroxybenzaldehyt, vanillin, syringaldehyt, piperonal, glyoxal, glutaraldehyt hoặc aldehyt đường. Các tác nhân liên kết ngang được ưu tiên để phản ứng tại các vòng phenol là formaldehyt, furfural, và aldehyt đường (etanal/propanal) như ví dụ glyxeraldehyt và glycolaldehyt.

Ngoài ra, các tác nhân liên kết ngang có thể phản ứng với các nhóm OH thơm và béo (các nhóm phenol guaiacyl, các nhóm p-hydroxyphenyl, các nhóm syringyl) trong lignin. Nhằm mục đích này, ví dụ các hợp chất hai chức và cả đa chức có các nhóm epoxy, như glyxidyl ete, các nhóm isoxyanat, như diisoxyanat hoặc oligome diisoxyanat, hoặc anhydrit axit có thể tốt hơn là được dùng. Các tác nhân liên kết ngang được ưu tiên để phản ứng ở các nhóm OH thơm và béo là các polyisoxyanat, cụ thể là diisoxyanat hoặc triisoxyanat, và các anhydrit axit.

Ngoài ra, tác nhân liên kết ngang cũng có thể phản ứng với các nhóm carboxyl. Nhằm mục đích này, polyol, ví dụ, cụ thể là diol và triol có thể được dùng. Các tác nhân liên kết ngang được ưu tiên để phản ứng với các nhóm carboxyl là các diol.

Ngoài ra, tác nhân liên kết ngang có thể phản ứng với mỗi trong số các vòng phenol, các nhóm OH thơm và béo, và các nhóm carboxyl. Nhằm mục đích này, chẳng hạn, các hợp chất hai chức và cả đa chức có ít nhất hai nhóm chức liên kết ngang nêu trên có thể được sử dụng.

Khi sử dụng tác nhân liên kết ngang mà phản ứng với vòng phenol, đơn vị có thể liên kết ngang trong lignin được dùng được hiểu có nghĩa là các nhóm phenol guaiacyl và các nhóm p-hydroxyphenyl. Nồng độ của đơn vị có thể liên kết ngang (mmol/g) được xác định ví dụ bằng phương pháp quang phổ ^{31}P NMR (Podschun et

al., European Polymer Journal, 2015, 67, 1-11), trong đó các nhóm guaiacyl chứa một đơn vị có thể liên kết ngang và các nhóm p-hydroxyphenyl chứa hai đơn vị có thể liên kết ngang. Tốt hơn là, lignin được dùng có các nhóm phenol guaiacyl mà ít nhất 30%, tốt hơn là ít nhất 40%, của nó có thể được cải biến bằng ít nhất một tác nhân liên kết ngang ở bước a) theo phương pháp theo sáng chế. Trong trường hợp dùng formaldehyt làm tác nhân liên kết ngang, việc tạo cầu nối một phần trong trường hợp hydroxymetyl hóa sẽ xảy ra.

Khi sử dụng tác nhân liên kết ngang mà phản ứng với các nhóm OH thơm và béo, đơn vị có thể liên kết ngang trong lignin được dùng được hiểu có nghĩa là tất cả các nhóm OH thơm và béo. Nồng độ của đơn vị có thể liên kết ngang (mmol/g) được xác định ví dụ bằng phương pháp quang phổ ^{31}P NMR, trong đó một nhóm OH tương ứng với một đơn vị có thể liên kết ngang.

Khi sử dụng tác nhân liên kết ngang mà phản ứng với các nhóm carboxyl, đơn vị có thể liên kết ngang trong lignin được dùng được hiểu có nghĩa là tất cả các nhóm carboxyl. Nồng độ của đơn vị có thể liên kết ngang (mmol/g) được xác định ví dụ bằng phương pháp quang phổ ^{31}P NMR, trong đó một nhóm carboxyl tương ứng với một đơn vị có thể liên kết ngang.

Tốt hơn là, lượng tác nhân liên kết ngang tối đa là 35 g / 100 g lignin, tốt hơn là tối đa là 30 g / 100 g lignin, đặc biệt tốt hơn là tối đa là 25 g / 100 g lignin.

Khi formaldehyt được dùng làm tác nhân liên kết ngang, lượng formaldehyt tốt hơn là tối đa là 25 g / 100 g lignin, tốt hơn nữa là tối đa là 20 g / 100 g lignin, đặc biệt tốt hơn là tối đa là 15 g / 100 g lignin, cụ thể là tối đa là 12 g / 100 g lignin. Vì vậy, lượng formaldehyt được bổ sung có thể, chẳng hạn, trong khoảng từ 1 - 20 g/100 g lignin, tốt hơn là từ 5 - 15 g/100 g lignin, đặc biệt tốt hơn là từ 6 - 10 g / 100 g lignin. Thay vào đó cũng có khả năng bổ sung, toàn bộ hoặc một phần, tiền chất của tác nhân liên kết ngang, như formaldehyt hoặc các aldehyt khác, vào chất lỏng, từ đó tác nhân liên kết ngang thực tế được tạo thành *in situ*.

Theo một phương án có lợi, tác nhân liên kết ngang được tạo ra ít nhất một phần *in situ* trong giai đoạn xử lý thứ nhất (bước a)), như đã nêu ở trên. Lợi ích của

việc sản xuất tác nhân liên kết ngang trong giai đoạn xử lý thứ nhất là ở chỗ lượng tác nhân liên kết ngang được bổ sung trong giai đoạn xử lý thứ nhất có thể được giảm hoặc loại bỏ hoàn toàn.

Có lợi là, tác nhân liên kết ngang được tạo thành *in situ* trong giai đoạn xử lý thứ nhất, chẳng hạn, từ các hydrat cacbon tốt hơn là xenluloza, hemixenluloza hoặc glucoza, mà được phân tán hoặc được hòa tan trong chất lỏng chứa lignin đã được hòa tan. Tốt hơn là, các hydrat cacbon tốt hơn là xenluloza, hemixenluloza hoặc glucoza, có thể được bổ sung vào chất lỏng chứa lignin đã được hòa tan để làm tiền chất của tác nhân liên kết ngang, hoặc chúng có thể đã được chứa sẵn trong đó. Theo trình tự quy trình có lợi như vậy, ví dụ

- trong giai đoạn xử lý thứ nhất theo bước a) của phương pháp theo sáng chế,
 - o tác nhân liên kết ngang trên cơ sở hydrat cacbon, tốt hơn là aldehyt, tốt hơn là glyxeraldehyt hoặc glycolaldehyt, thu được từ hydrat cacbon được hòa tan hoặc được phân tán trong chất lỏng chứa lignin đã được hòa tan,
 - o lignin được hòa tan trong chất lỏng và tác nhân liên kết ngang trên cơ sở hydrat cacbon được đưa đi phản ứng, vì vậy tạo ra lignin cải biến được hòa tan, và
- trong giai đoạn xử lý thứ hai theo các bước b), c) và tùy ý d) của phương pháp theo sáng chế, lignin cải biến được hòa tan được chuyển hóa thành lignin chưa được hòa tan ổn định ở dạng hạt.

Có lợi là, tác nhân liên kết ngang được tạo thành *in situ* trong giai đoạn xử lý thứ nhất từ lignin được phân tán hoặc được hòa tan trong chất lỏng chứa lignin đã được hòa tan. Theo trình tự quy trình có lợi như vậy, ví dụ

- trong giai đoạn xử lý thứ nhất theo bước a) của phương pháp theo sáng chế,
 - o tác nhân liên kết ngang trên cơ sở lignin, tốt hơn là aldehyt, tốt hơn là metandiol hoặc glycolaldehyt, thu được từ lignin được hòa tan hoặc được phân tán trong chất lỏng chứa lignin đã được hòa tan,

- o lignin còn lại được hòa tan trong chất lỏng và tác nhân liên kết ngang trên cơ sở lignin được đưa đi phản ứng, vì vậy tạo ra lignin cải biến được hòa tan, và
- trong giai đoạn xử lý thứ hai theo các bước b), c) và tùy ý d) của phương pháp theo sáng chế, lignin cải biến được hòa tan được chuyển hóa thành lignin chưa được hòa tan ổn định ở dạng hạt.

Phản ứng của lignin đã được hòa tan và tác nhân liên kết ngang ở bước a) được tiến hành ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 50 °C đến 180 °C, tốt hơn là 60 °C đến 130 °C và tốt hơn nữa là 70 °C đến 100 °C. Đặc biệt tốt hơn là, nhiệt độ cao hơn 70 °C.

Nhiệt độ của giai đoạn xử lý thứ nhất (bước a)) có lợi là cao hơn 50 °C, tốt hơn là cao hơn 60 °C, đặc biệt tốt hơn là cao hơn 70 °C và thấp hơn 180 °C, tốt hơn là thấp hơn 150 °C, tốt hơn nữa là thấp hơn 130 °C, đặc biệt tốt hơn là thấp hơn 100 °C.

Có lợi là, thời gian lưu trung bình trong giai đoạn xử lý thứ nhất ít nhất là 5 phút, tốt hơn nữa là ít nhất 10 phút, thậm chí tốt hơn nữa là ít nhất 15 phút, đặc biệt tốt hơn là ít nhất 30 phút, cụ thể là ít nhất 45 phút, nhưng thường nhỏ hơn 400 phút, tốt hơn là nhỏ hơn 300 phút.

Tổ hợp có lợi của các cửa sổ thời gian và nhiệt độ đối với giai đoạn xử lý thứ nhất là nhiệt độ nằm trong khoảng từ 50 °C đến 180 °C ở thời gian lưu ít nhất 15 phút, tốt hơn là ít nhất 20 phút, tốt hơn nữa là ít nhất 30 phút, đặc biệt tốt hơn là ít nhất 45 phút. Một tổ hợp có lợi khác của các cửa sổ thời gian và nhiệt độ đối với giai đoạn xử lý thứ nhất là nhiệt độ nằm trong khoảng từ 50 °C đến 130 °C ở thời gian lưu ít nhất 10 phút, tốt hơn là ít nhất 15 phút, tốt hơn nữa là ít nhất 20 phút, đặc biệt tốt hơn là ít nhất 30 phút, cụ thể là ít nhất 45 phút.

Theo một phương án được đặc biệt ưu tiên, hỗn hợp gồm lignin đã được hòa tan trong chất lỏng và ít nhất một tác nhân liên kết ngang được giữ ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 50 °C đến 180 °C trong thời gian lưu ít nhất 20 phút, tốt hơn là ít nhất 60 phút trong giai đoạn xử lý thứ nhất.

Theo một phương án được đặc biệt ưu tiên khác, hỗn hợp gồm lignin đã được hòa tan trong chất lỏng và ít nhất một tác nhân liên kết ngang được giữ ở nhiệt độ nằm

trong khoảng từ 70 °C đến 130 °C trong thời gian lưu ít nhất 10 phút, tốt hơn là ít nhất 50 phút trong giai đoạn xử lý thứ nhất.

Theo một phương án được đặc biệt ưu tiên khác, hỗn hợp gồm lignin đã được hòa tan trong chất lỏng và ít nhất một tác nhân liên kết ngang được giữ ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 50 °C đến 110 °C, đặc biệt tốt hơn là nằm trong khoảng từ lớn hơn 70 °C đến 110 °C, trong khoảng thời gian lưu ít nhất là 10 phút, tốt hơn là ít nhất 180 phút trong giai đoạn xử lý thứ nhất.

Có lợi là, có thể thực hiện gia nhiệt chất lỏng chứa lignin đã được hòa tan và tác nhân liên kết ngang trong giai đoạn xử lý thứ nhất. Ở đây, tốc độ gia nhiệt tốt hơn là thấp hơn 15 Kelvin trên một phút, tốt hơn nữa là thấp hơn 10 Kelvin trên một phút và đặc biệt tốt hơn là thấp hơn 5 Kelvin trên một phút.

Có lợi là, nhiệt độ trong giai đoạn xử lý thứ nhất được giữ phần lớn là không đổi trong khoảng thời gian ít nhất 5 phút, tốt hơn là ít nhất 10 phút, tốt hơn nữa là ít nhất 15 phút, đặc biệt tốt hơn là ít nhất 30 phút.

Việc kết hợp gia nhiệt và giữ nhiệt độ không đổi trong giai đoạn xử lý thứ nhất cũng có lợi.

Áp suất trong giai đoạn xử lý thứ nhất tốt hơn là cao hơn ít nhất 0,1 bar, tốt hơn nữa là ít nhất 0,2 bar và tốt hơn là tối đa là 5 bar so với áp suất hơi bão hòa của chất lỏng chứa lignin. Phản ứng có thể được thực hiện, chẳng hạn, ở áp suất nằm trong khoảng từ áp suất khí quyển đến cao 1 bar so với hơn áp suất khí quyển, cụ thể là ở áp suất tốt hơn là cao hơn lên đến 500 mbar so với áp suất khí quyển.

Lignin cải biến được hòa tan được ưu tiên

Từ giai đoạn xử lý thứ nhất, hỗn hợp xuất hiện bao gồm lignin cải biến được hòa tan và một chất lỏng và thích hợp để sản xuất các hạt lignin ổn định từ đó trong giai đoạn xử lý thứ hai.

Đã phát hiện ra rằng các đặc tính sau đây của hỗn hợp được thải hồi từ giai đoạn xử lý thứ nhất và được đưa vào giai đoạn xử lý thứ hai đặc biệt thích hợp để quản lý quy trình thành công:

- Có lợi là, lớn hơn 50%, tốt hơn là lớn hơn 60%, đặc biệt tốt hơn là lớn hơn 70%, ngoài ra tốt hơn là lớn hơn 80%, cụ thể là lớn hơn 90% chất khô của hỗn hợp được hòa tan trong chất lỏng.
- Có lợi là, lớn hơn 50%, tốt hơn là lớn hơn 60%, đặc biệt tốt hơn là lớn hơn 70%, ngoài ra tốt hơn là lớn hơn 80%, cụ thể là lớn hơn 90% lignin của hỗn hợp được hòa tan trong chất lỏng.
- Có lợi là, hàm lượng chất khô của hỗn hợp cao hơn 3%, đặc biệt tốt hơn là cao hơn 4%, thậm chí đặc biệt tốt hơn nữa là cao hơn 5%.
- Có lợi là, hàm lượng chất khô của hỗn hợp thấp hơn 25%, tốt hơn là thấp hơn 20%, đặc biệt tốt hơn là thấp hơn 18%.
- Có lợi là các hợp chất thơm của lignin được chứa chủ yếu liên kết nhờ các liên kết ete.
- Có lợi là, tỷ lệ của các vòng phenol được thế ở vị trí para trong tổng tỷ lệ của vòng thơm cao hơn 95%, tốt hơn là cao hơn 97%, cụ thể là cao hơn 99%.
- Có lợi là, hàm lượng của phenol tự do thấp hơn 200 ppm, tốt hơn là thấp hơn 100 ppm, tốt hơn nữa là thấp hơn 75 ppm, đặc biệt tốt hơn là thấp hơn 50 ppm.
- Có lợi là, hàm lượng của Klason lignin tương ứng với chất khô ít nhất là 70%, tốt hơn là ít nhất 75%, đặc biệt tốt hơn là ít nhất 80%, cụ thể là ít nhất 85%.
- Có lợi là, tỷ lệ của guaiacyl và các đơn vị p-hydroxyphenyl với vị trí ortho tự do trên vòng phenol là thấp hơn 50%, tốt hơn là thấp hơn 40%, đặc biệt tốt hơn là thấp hơn 30% tổng số nhóm OH của phenol.

Hàm lượng của phenol tự do được xác định theo DIN ISO 8974. Hàm lượng của Klason lignin được xác định ở dạng lignin không tan trong axit theo TAPPI T 222. Việc định tính và định lượng các nhóm OH được xác định bằng ³¹P-NMR theo M. Zawadzki, A. Ragauskas (Holzforschung 2001, 55, 3).

Giả thiết rằng lignin đã được hòa tan được cải biến thu được bằng phản ứng, trong đó lignin phản ứng với tác nhân liên kết ngang, nhưng việc liên kết ngang nhờ tác nhân liên kết ngang chỉ xảy ra một phần hoặc không hề xảy ra. Nói cách khác, phân tử tác nhân liên kết ngang có thể liên kết với lignin ở một vị trí, nhưng việc gắn kết khác của phân tử này với lignin với sự tạo thành liên kết ngang chỉ được thực hiện một phần, nếu có.

Các phương án được ưu tiên của giai đoạn xử lý thứ hai

Các phương án có lợi của việc sản xuất các hạt từ lignin cải biến được hòa tan với sự có mặt của chất lỏng sẽ được bộc lộ trong phần sau đây: Giai đoạn xử lý thứ hai bao gồm bước kết tủa (bước b)) và bước tách (bước c)), trong đó, để làm ổn định các hạt lignin, việc xử lý nhiệt được tiến hành ở bước b) sau khi kết tủa và/hoặc việc xử lý nhiệt được tiến hành sau bước c) trong bước bổ sung d). Vì vậy, giai đoạn xử lý thứ hai bao gồm bước b) và bước c), và tùy ý bước bổ sung d).

Vì vậy, việc làm ổn định các hạt lignin có thể được thực hiện trong điều kiện ướt (bước b)) và/hoặc trong điều kiện khô (bước d)). Việc làm ổn định các hạt lignin có thể được thực hiện ở bước b) hoặc ở bước bổ sung d), hoặc nó có thể được thực hiện ở cả bước b) và bước d).

Phương pháp theo sáng chế bao gồm ở bước b) việc kết tủa lignin cải biến được hòa tan thu được ở bước a) bằng cách trộn chất lỏng với tác nhân kết tủa ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 0 °C đến dưới 150 °C để tạo thành các hạt lignin trong chất lỏng. Tốt hơn là, việc kết tủa ở bước b) được tiến hành ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 0 °C đến dưới 100 °C, đặc biệt tốt hơn là từ 0 °C đến dưới 80 °C, tốt hơn nữa là 0 đến 50 °C, đặc biệt tốt hơn nữa là từ 0 °C đến dưới 40 °C, cụ thể là từ 10 °C đến dưới 30 °C. Tốt hơn là, nhiệt độ ít nhất là 10 °C, tốt hơn nữa là ít nhất 15 °C, ngoài ra tốt hơn là ít nhất 20 °C.

Trong bước này, chất lỏng thu được từ bước a) chứa lignin cải biến được hòa tan được trộn với tác nhân kết tủa. Trong bản mô tả này, tác nhân kết tủa có thể được bổ sung vào chất lỏng hoặc chất lỏng được bổ sung vào tác nhân kết tủa. Việc trộn có thể được hỗ trợ bởi chuyển động gây ra bằng cách khuấy hoặc tuần hoàn lại chất lỏng,

mà thiết bị trộn thông thường có thể được dùng cho quá trình này.

Tác nhân kết tủa là chất hoặc hỗn hợp gây ra sự kết tủa của các chất hòa tan ở dạng chất rắn không tan (chất kết tủa). Trong sáng chế này, tác nhân kết tủa gây ra sự tạo thành của các hạt lignin (các hạt rắn) ở dạng chất rắn không tan trong chất lỏng, sao cho thu được thể phân tán hoặc huyền phù đặc của các hạt lignin trong chất lỏng. Cần hiểu rõ rằng sự lựa chọn tác nhân kết tủa thích hợp, ngoài những yếu tố khác, sẽ phụ thuộc vào loại chất lỏng được dùng.

Các ví dụ về các tác nhân kết tủa có lợi là các axit, cụ thể là dung dịch nước axit, tốt hơn là axit sulfuric, axit axetic hoặc axit formic, hoặc khí axit, như, chẳng hạn, CO₂ hoặc H₂S, hoặc tổ hợp gồm CO₂ hoặc H₂S, cụ thể là nếu hỗn hợp này đi vào giai đoạn xử lý thứ nhất có giá trị độ pH lớn hơn 5, tốt hơn là lớn hơn 6, tốt hơn nữa là lớn hơn 7, đặc biệt tốt hơn là lớn hơn 8.

Một ví dụ khác về các tác nhân kết tủa có lợi là nước, cụ thể là nếu hỗn hợp đi vào giai đoạn xử lý thứ nhất chứa rượu hoặc axit carboxylic.

Một ví dụ khác nữa về tác nhân kết tủa có lợi chứa các muối, cụ thể là muối này hoặc với muối của kim loại kiềm hoặc kiềm thổ, cụ thể là với anion chứa oxy, tốt hơn là sulfat, cacbonat và phosphat, cụ thể là tốt hơn là muối natri, như, chẳng hạn, natri cacbonat và/hoặc natri sulfat, hoặc hỗn hợp của nó, cũng như dung dịch nước chứa các muối này hoặc hỗn hợp của nó.

Theo một phương án được ưu tiên, tác nhân kết tủa được chọn từ ít nhất một axit, tốt hơn là dung dịch nước axit, khí axit, bazơ, tốt hơn là dung dịch nước bazơ, nước, hoặc muối, tốt hơn là dung dịch nước muối, trong đó tác nhân kết tủa tốt hơn là được chọn từ axit, tốt hơn là dung dịch nước axit, và nước. Nồng độ được ưu tiên của dung dịch nước axit được dùng trong nước nhỏ hơn 20%, tốt hơn nữa là nhỏ hơn 15%, ngoài ra tốt hơn là nhỏ hơn 10%.

Nếu chất lỏng thu được ở bước a) là hoặc bao gồm dung dịch nước bazơ, tốt hơn là natri hydroxit, tác nhân kết tủa tốt hơn là axit, tốt hơn là dung dịch nước axit. Nếu chất lỏng thu được từ bước a) là hoặc bao gồm axit carboxylic, tốt hơn là axit formic và/hoặc axit axetic, hoặc ít nhất một rượu, tốt hơn là etanol, thì tác nhân kết tủa

tốt hơn là nước.

Tốt hơn là giá trị độ pH của chất lỏng sau khi trộn với tác nhân kết tủa và tùy ý phụ gia kết tủa ở bước b) thấp hơn 10.

Có lợi là, việc sản xuất các hạt từ lignin cải biến được hòa tan với sự có mặt của chất lỏng trong giai đoạn xử lý thứ hai được tiến hành bằng cách kết tủa ở giá trị độ pH thấp hơn 10, tốt hơn là thấp hơn 9,5, tốt hơn là thấp hơn 9, tốt hơn là thấp hơn 8,5, tốt hơn là thấp hơn 8, tốt hơn là thấp hơn 7,5, tốt hơn là thấp hơn 7, tốt hơn là thấp hơn 6,5, tốt hơn là thấp hơn 6, tốt hơn là thấp hơn 5,5, tốt hơn là thấp hơn 5, tốt hơn là thấp hơn 4,5, tốt hơn là thấp hơn 4, tốt hơn là thấp hơn 3,5, tốt hơn là thấp hơn 2 or tốt hơn là thấp hơn 1,5 hoặc thấp hơn 1,0 hoặc thấp hơn 0,5 hoặc giá trị độ pH càng thấp đến 0 càng tốt. Tuy nhiên, có lợi là, việc sản xuất các hạt từ lignin cải biến được hòa tan với sự có mặt của chất lỏng trong giai đoạn xử lý thứ hai được tiến hành bằng cách kết tủa ở giá trị độ pH nằm trong khoảng từ 0,5 đến 9, đặc biệt tốt hơn là từ 1,0 đến 8,5, đặc biệt tốt hơn nữa là từ 1,5 đến 8,0, thậm chí tốt hơn nữa là từ 2,0 đến 7,5, thậm chí tốt hơn nữa là từ 2,5 hoặc > 2,5 đến 7,0, thậm chí tốt hơn nữa là từ > 2,5 hoặc 3,0 đến 6,0, tốt nhất là từ > 2,5 hoặc 3,0 đến < 6,0 hoặc < 5,5.

Có lợi là, việc sản xuất các hạt từ lignin cải biến được hòa tan với sự có mặt của chất lỏng trong giai đoạn xử lý thứ hai được tiến hành bằng cách kết tủa nhờ làm giảm giá trị độ pH đến nhỏ hơn 10, tốt hơn là nhỏ hơn 9,5, tốt hơn là nhỏ hơn 9, tốt hơn là nhỏ hơn 8,5, tốt hơn là nhỏ hơn 8, tốt hơn là nhỏ hơn 7,5, tốt hơn là nhỏ hơn 7, tốt hơn là nhỏ hơn 6,5, tốt hơn là nhỏ hơn 6, tốt hơn là nhỏ hơn 5,5, tốt hơn là nhỏ hơn 5, tốt hơn là nhỏ hơn 4,5, tốt hơn là nhỏ hơn 4, tốt hơn là nhỏ hơn 3,5. Có lợi là, việc sản xuất các hạt từ lignin cải biến được hòa tan với sự có mặt của chất lỏng trong giai đoạn xử lý thứ hai được tiến hành bằng cách kết tủa nhờ làm giảm giá trị độ pH đến khoảng từ 0,5 đến 9, đặc biệt tốt hơn là từ 1,0 đến 8,5, đặc biệt tốt hơn là từ 1,5 đến 8,0, thậm chí tốt hơn nữa là từ 2,0 đến 7,5, thậm chí tốt hơn nữa là từ 2,5 hoặc > 2,5 đến 7,0, thậm chí tốt hơn nữa là từ > 2,5 hoặc 3,0 đến 6,0, tốt nhất là từ > 2,5 hoặc 3,0 đến < 6,0 hoặc < 5,5.

Trong quá trình sản xuất các hạt lignin từ lignin cải biến được hòa tan với sự có mặt của chất lỏng, giá trị độ pH tốt hơn là được giảm đến mức mà hỗn hợp gồm

các hạt và chất lỏng không tạo thành gel, hoặc đến mức mà gel bất kỳ có thể được tạo thành được hòa tan lại. Theo sáng chế, lignin cụ thể có mặt ở dạng hạt, và không ở dạng chất lỏng được tạo gel, trong quá trình tách ở bước c), nghĩa là, trước khi phân tán.

Việc kết tủa được tiến hành bằng cách trộn chất lỏng với tác nhân kết tủa ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 0 °C đến dưới 150 °C. Tốt hơn là, việc kết tủa được tiến hành ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 0 °C đến dưới 100 °C, đặc biệt tốt hơn là từ 0 °C đến dưới 80 °C, tốt hơn nữa là 0 °C đến 50 °C, đặc biệt tốt hơn nữa là từ 0 °C đến dưới 40 °C, cụ thể là từ 10 °C đến dưới 30 °C. Tốt hơn là, nhiệt độ ít nhất là 10 °C, tốt hơn nữa là ít nhất 15 °C, ngoài ra tốt hơn là ít nhất 20 °C. Trong quá trình kết tủa, các hạt lignin được tạo thành từ lignin cải biến được hòa tan. Việc xử lý tiếp tùy ý bất kỳ ở bước b) sẽ phụ thuộc vào phương án thay thế nào sau đây được tiến hành để làm ổn định các hạt lignin tạo thành. Trong trường hợp bất kỳ, bước b), mà có thể chứa bước hóa già hoặc xử lý nhiệt sau khi kết tủa, sẽ được tiến hành cho đến khi tách chất lỏng từ các hạt lignin, nhìn chung trong khoảng nhiệt độ từ 0 °C đến dưới 150 °C.

Để làm ổn định các hạt lignin, chất lỏng được trộn với tác nhân kết tủa được xử lý nhiệt ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 60 °C đến 200 °C, tốt hơn là từ 80 °C đến 170 °C, đặc biệt tốt hơn là từ 80 °C hoặc 100 °C đến 160 °C, đặc biệt tốt hơn nữa là từ 80 °C đến dưới 150 °C, và/hoặc theo bước bổ sung d) sau bước c), các hạt lignin được tách từ chất lỏng được xử lý nhiệt ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 60 đến 600 °C.

Trong trường hợp mà việc làm ổn định các hạt lignin được tiến hành bằng cách xử lý nhiệt ở bước bổ sung d), việc kết tủa ở bước b) được tiến hành tốt hơn là ở nhiệt độ chất lỏng nằm trong khoảng từ 0 °C đến dưới 100 °C, tốt hơn là 0 °C đến dưới 90 °C. Trong trường hợp này, việc kết tủa có thể được thực hiện, chẳng hạn, ở nhiệt độ môi trường, chẳng hạn, nằm trong khoảng từ 10 °C đến 40 °C. Tuy nhiên, tốt hơn là, việc kết tủa được thực hiện ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 0 °C đến dưới 40 °C, cụ thể là từ 10 °C đến dưới 30 °C. Ngay cả khi không thực hiện xử lý nhiệt để làm ổn định ở bước b), có thể tùy ý thích hợp để giữ các hạt lignin tạo thành trong chất lỏng trong một thời gian nhất định, chẳng hạn, ở nhiệt độ nêu trên, để hóa già.

Trong trường hợp việc làm ổn định các hạt lignin được tiến hành bằng cách xử

lý nhiệt chất lỏng được trộn với tác nhân kết tủa ở bước b), việc xử lý nhiệt ở bước b) tốt hơn là có thể được tiến hành ở nhiệt độ chất lỏng nằm trong khoảng từ 60 °C đến 200 °C, tốt hơn là từ 80 °C đến 170 °C, đặc biệt tốt hơn là từ 80 °C hoặc 100 °C đến 160 °C, đặc biệt tốt hơn nữa là từ 80 đến dưới 150 °C, tốt hơn nữa là 90 °C đến 148 °C, thậm chí tốt hơn nữa là 100 °C đến 148 °C. Trong trường hợp xử lý nhiệt ở bước b) này nhiệt độ tốt hơn là tối đa là 180 °C hoặc tối đa là 160 °C hoặc tối đa là dưới 150 °C hoặc tối đa là 140 °C, đặc biệt tốt hơn là tối đa là 130 °C, tốt hơn nữa là tối đa là 120 °C, cụ thể là tối đa là 110 °C, cũng như ít nhất 80 °C, tốt hơn là ít nhất 90 °C, đặc biệt tốt hơn là ít nhất 100 °C. Các hạt lignin tạo thành có thể được làm ổn định bằng cách xử lý nhiệt. Nhiệt độ tối đa tốt hơn là dưới 150 °C, ít nhất nếu bazơ, tốt hơn là dung dịch nước bazơ, được dùng làm tác nhân kết tủa

Tốt hơn là, việc xử lý nhiệt ở bước b) được tiến hành sau khi kết tủa trong một trong số các khoảng nhiệt độ nêu trên, trong một khoảng thời gian ít nhất 2 phút, ít nhất 3 phút, ít nhất 4 phút, ít nhất 5, 6, 7, 8, 9 hoặc ít nhất 10 phút, tốt hơn là ít nhất 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 17, 19 hoặc ít nhất 20 phút, đặc biệt tốt hơn là ít nhất 21, 22, 23, 24 hoặc 25 phút hoặc ít nhất 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90, 95 hoặc 100 phút. Tốt hơn là, khoảng thời gian xử lý nhiệt sau khi kết tủa ở bước b) nằm trong khoảng từ 5 hoặc 7,5 phút đến 5 giờ, tốt hơn là từ 10 hoặc 12,5 phút đến 4,5 giờ, đặc biệt tốt hơn là từ 15 hoặc 17,5 phút đến 4 giờ, đặc biệt tốt hơn nữa là từ 20 hoặc 22,5 phút đến 3,5 giờ, cụ thể là từ 25, 27,5 hoặc 30 phút đến 3 giờ. Tốt hơn là, khoảng thời gian xử lý nhiệt tối đa ở bước b) là 5,5, 5, 4,5, 4, 3,5, 3, 2,5, 2, 1,5 hoặc 1 giờ. Như đã nêu trên đây, độ hòa tan trong kiềm của các hạt lignin và/hoặc hàm lượng của các hợp chất hữu cơ mà khí có thể được thoát ra từ đó (phát thải), như được xác định bằng phương pháp phân tích giải hấp nhiệt theo VDA 278 (05/2016), có thể chịu ảnh hưởng tích cực hoặc được điều chỉnh bởi khoảng thời gian xử lý. Cỡ hạt và diện tích bề mặt STSA cũng có thể bị ảnh hưởng.

Có lợi là, phụ gia kết tủa được dùng ngoài tác nhân kết tủa để kết tủa. Phụ gia kết tủa có thể được bổ sung vào chất lỏng trước, trong hoặc sau khi trộn với tác nhân kết tủa. Phụ gia kết tủa gây ra sự gia tăng hoặc cải thiện quá trình solvat hóa lignin cải biến được hòa tan và/hoặc solvat hóa các hạt lignin. Các ví dụ về các phụ gia kết tủa

thích hợp là dung môi hữu cơ, như rượu, chẳng hạn, etanol, hoặc keton, chẳng hạn, axeton. Axeton là phụ gia kết tủa được ưu tiên.

Bước b) có thể được tiến hành ở áp suất khí quyển hoặc trong điều kiện áp suất dương. Cụ thể là nếu bước b) được tiến hành ở nhiệt độ gia tăng, chẳng hạn, ở 80 °C hoặc lớn hơn, cụ thể là 90 °C hoặc lớn hơn, tốt hơn là dùng áp suất dương, chẳng hạn, cao hơn tối đa là 5 bar so với áp suất hơi bão hòa. Có lợi là thực hiện bước này trong điều kiện áp suất dương để ngăn ngừa sự bay hơi bất kỳ của chất lỏng ở mức độ lớn nhất có thể.

Theo một phương án được ưu tiên, hàm lượng chất khô của chất lỏng ở bước b) sau khi trộn với tác nhân kết tủa và tùy ý phụ gia kết tủa ít nhất là 2% khối lượng, đặc biệt tốt hơn là ít nhất 3% khối lượng, đặc biệt tốt hơn nữa là ít nhất 4% khối lượng. Trong bản mô tả này, hàm lượng chất khô tốt hơn là < 26% khối lượng, đặc biệt tốt hơn là < 24% khối lượng, đặc biệt tốt hơn nữa là < 20% khối lượng, tương ứng.

Sau khi kết tủa và tùy ý tiến hành xử lý nhiệt hoặc già hóa chất lỏng với các hạt lignin được tạo thành trong đó, chất lỏng được tách riêng, ở bước c), khỏi các hạt lignin được tạo ra ở bước b). Các phương án có lợi để tách chất lỏng ra khỏi các hạt được bộc lộ trong phần sau đây:

Để tách các hạt lignin được tạo thành ra khỏi chất lỏng, tất cả các phương pháp tách rắn-lỏng thông thường có thể được dùng. Tốt hơn là, chất lỏng được tách từ hạt bằng cách lọc hoặc ly tâm. Khi sử dụng lọc hoặc ly tâm, tốt hơn là đạt được hàm lượng chất khô lớn hơn 15%, tốt hơn là lớn hơn 20%, tốt hơn nữa là lớn hơn 25% đặc biệt tốt hơn là lớn hơn 30%, và nhỏ hơn 60%, tốt hơn là nhỏ hơn 55%, tốt hơn nữa là nhỏ hơn 50%, đặc biệt tốt hơn là nhỏ hơn 45%, ngoài ra tốt hơn là nhỏ hơn 40%. Một khả năng nữa để tách các hạt lignin là làm bay hơi chất lỏng, chẳng hạn, ở nhiệt độ tăng và/hoặc áp suất giảm. Bước tách thường cũng bao gồm rửa và/hoặc làm khô. Dung dịch rửa được dùng để rửa tốt hơn là có giá trị độ pH nằm trong khoảng kiềm nhẹ, đặc biệt tốt hơn là nằm trong khoảng từ > 7,0 đến 10, tốt hơn là > 7 đến 9, tốt hơn nữa là > 7 đến 8,5.

Sau khi tách, cụ thể là bằng cách ly tâm hoặc lọc, rửa các hạt bằng một chất

lông có thể được thực hiện một cách có lợi. Tốt hơn là, giá trị độ pH của chất lỏng rửa được sử dụng chỉ khác tối đa là 4, tốt hơn là tối đa là 2 đơn vị so với giá trị độ pH của chất lỏng trước khi tách hạt.

Cuối cùng, các hạt lignin đã được rửa thường được làm khô, trong đó ít nhất một phần chất lỏng còn lại được loại bỏ tốt hơn là bằng cách làm bay hơi nó, chẳng hạn, bằng cách gia nhiệt và/hoặc giảm áp suất. Nếu bước bổ sung d) được mô tả dưới đây được tiến hành, bước làm khô có thể là, ở dạng toàn bộ hoặc một phần, một phần quá trình ổn định ở bước d). Các hạt lignin được tách từ chất lỏng, mà được dùng ở bước d), có thể đã được làm khô một phần hoặc có thể vẫn chứa một lượng chất lỏng còn lại. Trong quá trình xử lý nhiệt, ít nhất một phần chất lỏng còn lại có thể được bay hơi tiếp. Bất kể là bước bổ sung d) có thể được tiến hành hay không, tốt hơn là thu được các hạt lignin ổn định đã được làm khô ở dạng sản phẩm cuối. Tốt hơn là, hàm lượng chất khô cao hơn 90%, tốt hơn nữa là cao hơn 92%, cụ thể là cao hơn 95%. Vì vậy, trong sáng chế này, các hạt khô được hiểu là các hạt với hàm lượng chất khô lớn hơn 90%, tốt hơn nữa là lớn hơn 92%, cụ thể là lớn hơn 95%.

Như được mô tả, quy trình làm ổn định các hạt lignin đã được tạo thành được tiến hành trong bước bổ sung d) sau bước c), ở dạng quy trình thay thế hoặc ngoài quy trình làm ổn định các hạt lignin trong chất lỏng ở bước b). Ở đây, các hạt lignin được tách từ chất lỏng, cụ thể là các hạt khô, được xử lý nhiệt ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 60 °C đến 600 °C, trong đó nhiệt độ tốt hơn là nằm trong khoảng từ 80 °C đến 400 °C, tốt hơn nữa là 80 °C đến 300 °C, tốt hơn nữa là 80 °C đến 240 °C, thậm chí tốt hơn nữa là 90 °C đến 130 °C. Có thể hữu hiệu khi tiến hành xử lý nhiệt trong chân không hoặc trong điều kiện hàm lượng oxy giảm nhờ việc sử dụng khí trơ, chẳng hạn, ở nhỏ hơn 5 phần trăm thể tích O₂, cụ thể là khi nhiệt độ trên 150 °C, để bảo vệ hạt bằng cách trơ với các phản ứng không mong muốn. Khoảng thời gian xử lý nhiệt phụ thuộc nhiều vào nhiệt độ được dùng, tuy nhiên có thể, chẳng hạn, nằm trong khoảng từ 1 phút đến 48 giờ, tốt hơn là từ 1 phút đến 24 giờ, tốt hơn là 10 phút đến 18 giờ hoặc 30 phút đến 12 giờ.

Theo một phương án được ưu tiên, sự chuyển hóa lignin cải biến đã được hòa tan trong một chất lỏng thành các hạt lignin ổn định trong giai đoạn quy trình được

tiến hành trong vài bước quy trình, trong đó ít nhất trải qua các bước sau đây: Sản xuất các hạt lignin từ lignin cải biến được hòa tan với sự có mặt của một chất lỏng ở bước b), tách chất lỏng ra khỏi các hạt ở bước c), làm khô và xử lý nhiệt bằng cách gia nhiệt các hạt lignin khô ở bước d).

Nhiệt độ xử lý nhiệt để làm ổn định các hạt lignin ở bước d) tối đa là 600 °C, chẳng hạn, tốt hơn là tối đa là 550 °C, tối đa là 500 °C, tối đa là 475 °C, tối đa là 450 °C, tối đa là 425 °C, tối đa là 400 °C, tối đa là 375 °C, tối đa là 350 °C, tối đa là 325 °C, tối đa là 300 °C, tối đa là 270 °C, tối đa là 260 °C, tối đa là 250 °C, tối đa là 240 °C, tối đa là 230 °C, tối đa là 220 °C, tối đa là 215 °C.

Có lợi là, bước làm khô hạt được tiến hành ít nhất một phần bằng cách làm bay hơi chất lỏng, trong đó nhiệt độ của hạt trong quá trình bay hơi tối đa là 150 °C, tốt hơn là tối đa là 130 °C, đặc biệt tốt hơn là tối đa là 120 °C, thậm chí tốt hơn nữa là tối đa là 110 °C, đặc biệt tốt hơn là tối đa là 100 °C, cụ thể là tốt hơn là tối đa là 90 °C.

Có lợi là, bước gia nhiệt hạt đã được làm khô trong giai đoạn xử lý thứ hai được tiến hành lên đến nhiệt độ hạt ít nhất 60 °C, tốt hơn là ít nhất 80 °C, 90 °C, 100 °C, 110 °C, 120 °C, 130 °C, 140 °C, 150 °C, 160 °C, 170 °C, 180 °C, 190 °C, 200 °C.

Có lợi là, bước gia nhiệt hạt đã được làm khô trong giai đoạn xử lý thứ hai được tiến hành lên đến nhiệt độ hạt tối đa là 600 °C, tốt hơn là tối đa là 550 °C, 500 °C, 475 °C, 450 °C, 425 °C, 400 °C, 375 °C, 350 °C, 325 °C, 300 °C, 270 °C, 260 °C, 250 °C, 240 °C, 230 °C, 220 °C, 215 °C.

Việc xử lý nhiệt các hạt lignin khô có thể được tiến hành, chẳng hạn, ở áp suất nằm trong khoảng từ ít nhất 200 mbar, tốt hơn là từ ít nhất 500 mbar, đặc biệt tốt hơn là từ ít nhất 900 mbar đến tối đa 1500 mbar.

Các hạt lignin ổn định được ưu tiên

Phương pháp theo sáng chế dùng để sản xuất lignin ổn định ở dạng hạt. Tốt hơn là, lignin ổn định thu được sau bước c) hoặc sau bước d) không tham gia tiếp vào bất kỳ phản ứng nào mà nhờ nó các nhóm axit sulphonic và/hoặc các anion khác được đưa vào. Cụ thể là, phản ứng sulphonat hóa lignin ổn định thu được sau bước c) hoặc sau bước d) không được tiến hành. Cụ thể là, toàn bộ phương pháp theo sáng chế không

tạo ra bước sulphonat hóa nào. Lignin thu được bằng phương pháp này theo sáng chế có mặt ở dạng hạt, nghĩa là, ở dạng các hạt lignin, trong đó sản phẩm cuối thu được trong phương pháp này tốt hơn là bột khô hoặc bột đã được làm khô. Vì vậy, chúng là các hạt rắn có thể được phân tán trong một chất lỏng hoặc ở dạng bột khô hoặc bột đã được làm khô. Việc làm ổn định lignin dẫn đến các đặc tính được cải thiện, chẳng hạn, dẫn đến độ hòa tan giảm trong các chất lỏng có tính kiềm và/hoặc điểm chuyển pha thủy tinh tăng hoặc không hề có điểm chuyển pha thủy tinh có thể đo được. Các hạt lignin đã ổn định cụ thể tốt hơn là các hạt lignin với nhiệt độ chuyển pha thủy tinh lớn hơn 160 °C, tốt hơn là lớn hơn 180 °C, đặc biệt tốt hơn là lớn hơn 200 °C, cụ thể là lớn hơn 250 °C. Tốt hơn là, không hề có nhiệt độ chuyển pha thủy tinh có thể đo được đối với các hạt lignin đã ổn định.

Việc đo nhiệt độ chuyển pha thủy tinh được tiến hành theo DIN 53765.

Các hạt lignin ổn định thu được bằng phương pháp theo sáng chế có các đặc tính có lợi khác của hạt mà cho phép sử dụng chúng trong các ứng dụng vật liệu. Tốt hơn là, các hạt lignin được nghiền sau bước d), đặc biệt tốt hơn là đến mức sao cho chúng thể hiện giá trị d50 và/hoặc giá trị d99 như được xác định sau đây trong bản mô tả này.

Tốt hơn là, các hạt lignin đã ổn định có giá trị d50 (trung bình theo thể tích) của phân bố cỡ hạt nhỏ hơn 500 µm, tốt hơn là nhỏ hơn 300 µm, tốt hơn nữa là nhỏ hơn 200 µm, cụ thể là nhỏ hơn 100 µm, cụ thể là tốt hơn là nhỏ hơn 50 µm, tốt nhất là nhỏ hơn 20 µm.

Tốt hơn là, các hạt lignin đã ổn định có giá trị d99 (trung bình theo thể tích) của phân bố cỡ hạt nhỏ hơn 600 µm, tốt hơn là nhỏ hơn 400 µm, tốt hơn nữa là nhỏ hơn 300 µm, cụ thể là nhỏ hơn 250 µm, cụ thể là tốt hơn là nhỏ hơn 200 µm, tốt nhất là nhỏ hơn 150 µm.

Hơn nữa, các thông số d50 và d90 cũng như d99 của phân bố cỡ hạt của các hạt lignin đã được làm khô và làm ổn định ở cuối giai đoạn xử lý thứ hai tốt hơn là được tăng lên, tối đa là 20 lần, tốt hơn nữa là lên tối đa là 15 lần, đặc biệt tốt hơn là lên tối đa là 10 lần, cụ thể là lên tối đa là 5 lần, so với thời điểm trước khi tách chất lỏng trong

giai đoạn xử lý thứ hai, tương ứng.

Phương pháp đo phân bố cỡ hạt của lignin ổn định được tiến hành trong huyền phù với nước cất bằng nhiễu xạ laze theo ISO 13320. Trước và/hoặc trong quá trình đo phân bố cỡ hạt, mẫu cần đo được phân tán bằng cách siêu âm cho đến khi phân bố cỡ hạt đạt được vẫn ổn định sau nhiều lần đo. Độ ổn định này đạt được nếu mỗi lần đo riêng rẽ trong một loạt lần đo, chẳng hạn, của d₅₀, không chênh lệch nhau lớn hơn 5%.

Tốt hơn là, các hạt lignin đã ổn định có STSA ít nhất 2 m²/g, tốt hơn là ít nhất 5 m²/g, tốt hơn nữa là ít nhất 10 m²/g, tốt hơn nữa là ít nhất 20 m²/g. Tốt hơn là, STSA nhỏ hơn 200 m²/g, đặc biệt tốt hơn là nhỏ hơn 180 m²/g, tốt hơn nữa là nhỏ hơn 150 m²/g, cụ thể là tốt hơn là nhỏ hơn 120 m²/g. Trong bản mô tả này, STSA (*diện tích bề mặt theo độ dày thống kê*) là mô tả diện tích bề mặt ngoài của các hạt lignin đã ổn định.

Theo một biến thể của lignin ổn định hoặc vật liệu cacbon dạng hạt theo sáng chế, diện tích bề mặt STSA có các giá trị nằm trong khoảng từ 10 m²/g đến 180 m²/g, tốt hơn là từ 20 m²/g đến 180 m²/g, tốt hơn nữa là từ 35 m²/g đến 150 hoặc 180 m²/g, đặc biệt tốt hơn là từ 40 m²/g đến 120 hoặc 180 m²/g.

Có lợi là, diện tích bề mặt BET của lignin ổn định theo sáng chế chỉ chênh lệch tối đa là 20%, tốt hơn là tối đa là 15%, tốt hơn nữa là tối đa là 10% so với diện tích bề mặt STSA. Diện tích bề mặt BET được xác định là tổng diện tích bề mặt từ diện tích bề mặt ngoài và trong bằng phương pháp hấp thụ nitơ theo Brunauer, Emmett và Teller.

Ngoài ra, diện tích bề mặt BET và STSA sau khi gia nhiệt các hạt lignin khô ở bước d) ở cuối giai đoạn xử lý thứ hai ít nhất là 30%, tốt hơn nữa là ít nhất 40%, đặc biệt tốt hơn là ít nhất 50%, so với thời điểm trước khi gia nhiệt các hạt lignin khô trong giai đoạn xử lý thứ hai.

Tốt hơn là, các hạt lignin đã ổn định được sản xuất bằng phương pháp theo sáng chế chỉ có độ xốp thấp. Có lợi là, thể tích lỗ rỗng của các hạt lignin đã ổn định là < 0,1 cm³/g, tốt hơn nữa là < 0,01 cm³/g, đặc biệt tốt hơn là < 0,005 cm³/g. Vì vậy, lignin

được ổn định theo sáng chế khác với các vật liệu xốp được chia nhỏ như bột than hoạt tính sinh học được nghiền mịn, mà, ngoài diện tích bề mặt BET thường lớn hơn 500 m²/g, cũng có thể có diện tích bề mặt STSA nhiều nhất là 10 m²/g.

Các hạt lignin theo sáng chế khác với nhựa trên cơ sở lignin mà được tạo ra bởi phản ứng với formaldehyt và được chuyển hóa từ dung dịch này thành duromer thông qua trạng thái gel, tốt hơn là ở các đặc tính có lợi được ưu tiên của hạt, ví dụ giá trị d₅₀ của phân bố cỡ hạt nhỏ hơn 500 µm hoặc STSA lớn hơn 10 m²/g, tốt hơn là lớn hơn 20 m²/g.

Việc xác định diện tích bề mặt BET và diện tích bề mặt STSA được tiến hành theo tiêu chuẩn ASTM D 6556-14. Ngược lại với nó, việc chuẩn bị/thoát khí mẫu để xác định STSA và BET trong sáng chế được tiến hành ở 150 °C.

Tốt hơn là, các hạt lignin thu được theo sáng chế chỉ hòa tan có điều kiện trong các chất lỏng có tính kiềm. Tốt hơn là, độ hòa tan của lignin ổn định thấp hơn 30%, đặc biệt tốt hơn là thấp hơn 25%, đặc biệt tốt hơn nữa là thấp hơn 20%, thậm chí tốt hơn nữa là thấp hơn 15%, thậm chí tốt hơn nữa là thấp hơn 10%, tốt hơn nữa là thấp hơn 7,5%, thậm chí tốt hơn nữa là thấp hơn 5%, thậm chí tốt hơn nữa là thấp hơn 2,5%, cụ thể là tốt hơn là thấp hơn 1%.

Độ hòa tan trong kiềm của lignin ổn định được xác định như sau:

1. Để xác định độ hòa tan của mẫu chất rắn, mẫu này phải có mặt ở dạng bột khô mịn (DS > 98%). Nếu không phải như vậy, mẫu khô được nghiền hoặc được giã kỹ trước khi xác định độ hòa tan.
2. Độ hòa tan được xác định ba lần. Nhằm mục đích này, 2,0 g mỗi chất độn khô được cân vào mỗi 20 g NaOH 0,1 M, tương ứng. Tuy nhiên, nếu giá trị pH xác định được của mẫu < 10, mẫu bị loại, và thay vào đó 2,0 g mỗi chất độn khô được cân vào 20 g NaOH 0,2 M. Nói cách khác, tùy thuộc vào giá trị độ pH (< 10 hoặc > 10), NaOH 0,1 M được sử dụng (độ pH > 10) hoặc NaOH 0,2 M (pH < 10) được sử dụng.
3. Huyền phù có tính kiềm này được lắc ở nhiệt độ trong phòng trong 2 giờ, ở tốc độ lắc 200 trên một phút. Khi chất lỏng tiếp xúc với nắp trong quá trình,

tốc độ máy lắc cần phải giảm để tránh xảy ra điều này.

4. Tiếp theo, huyền phù có tính kiềm được ly tâm ở 6000 x g.
5. Phần dịch nổi của dịch ly tâm được lọc qua phễu lọc thủy tinh Por 4.
6. Chất rắn sau khi ly tâm được rửa hai lần bằng nước cất, bằng cách lặp lại các bước từ 4 đến 6.
7. Chất rắn được làm khô trong tủ sấy trong ít nhất 24 h ở 105 °C cho đến khi khối lượng không đổi.
8. Độ hòa tan trong kiềm của chất rắn giàu lignin được tính toán như sau:

Độ hòa tan trong kiềm của chất rắn giàu lignin [%] = khối lượng của phần không tan sau khi ly tâm, lọc và làm khô [g] * 100 / khối lượng của sản phẩm khô thu được ở phần 2. [g]

Sáng chế cũng đề cập đến các hạt lignin đã ổn định có thể thu được bằng phương pháp theo sáng chế, như được mô tả trên đây, trong đó các hạt lignin đã ổn định có giá trị d₅₀ của phân bố cỡ hạt, tương ứng với giá trị trung bình theo thể tích, nhỏ hơn 500 µm, tốt hơn là nhỏ hơn 50 µm, thậm chí tốt hơn nữa là nhỏ hơn 20 µm, và/hoặc

có diện tích bề mặt STSA nằm trong khoảng từ 2 m²/g đến 180 m²/g, tốt hơn là từ 10 m²/g đến 150 hoặc 180 m²/g, tốt hơn nữa là 40 m²/g đến 120 hoặc 180 m²/g.

Theo sáng chế, cũng có thể thu được các hạt lignin đã ổn định có một hoặc nhiều đặc tính sau đây, trong đó các hạt này tốt hơn là có thể thu được bằng phương pháp theo sáng chế như được mô tả trên đây:

- STSA ít nhất là 2 m²/g, tốt hơn là 10 m²/g, tốt hơn nữa là ít nhất 20 m²/g, thậm chí tốt hơn nữa là ít nhất 40 m²/g. Tốt hơn là, STSA nhỏ hơn 180 m²/g, tốt hơn nữa là nhỏ hơn 150 m²/g, thậm chí tốt hơn nữa là nhỏ hơn 120 m²/g
- tín hiệu trong ¹³C-NMR trạng thái rắn ở 0 đến 50 ppm, tốt hơn là ở 10 đến 40 ppm, đặc biệt tốt hơn là ở 25 đến 35 ppm, có cường độ tương ứng với

tín hiệu của các nhóm metoxy ở 54 đến 58 ppm là 1 - 80%, tốt hơn là 5 - 60%, cụ thể là tốt hơn là 5 - 50%, và tín hiệu ^{13}C -NMR ở 125 to 135 ppm, tốt hơn là ở 127 đến 133 ppm, gia tăng so với lignin được dùng

- hàm lượng ^{14}C , tốt hơn là cao hơn 0,20 Bq/g cacbon, cụ thể là tốt hơn là cao hơn 0,23 Bq/g cacbon, nhưng tốt hơn là thấp hơn 0,45 Bq/g cacbon, tốt hơn là thấp hơn 0,4 Bq/g cacbon, đặc biệt tốt hơn là thấp hơn 0,35 Bq/g cacbon
- hàm lượng cacbon tương ứng với chất khô không chứa tro nằm trong khoảng từ 60% khối lượng đến 80% khối lượng, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 65% khối lượng đến 75% khối lượng
- nhiệt độ chuyển pha thủy tinh lớn hơn 160 °C, tốt hơn nữa là lớn hơn 180 °C, đặc biệt tốt hơn là lớn hơn 200 °C, cụ thể là lớn hơn 250 °C. Tốt hơn là, không có nhiệt độ chuyển pha thủy tinh nào có thể đo được đối với các hạt lignin đã ổn định.
- thể tích lỗ rỗng của các hạt lignin đã ổn định nhỏ hơn 0,1 cm³/g, tốt hơn nữa là nhỏ hơn 0,01 cm³/g, đặc biệt tốt hơn là nhỏ hơn 0,005 cm³/g.
- tỷ lệ của các thành phần bay hơi theo DIN 51720 lớn hơn là 5%, tốt hơn là lớn hơn 10%, đặc biệt tốt hơn là lớn hơn 15%, ngoài ra tốt hơn là lớn hơn 20%, đặc biệt tốt hơn nữa là lớn hơn 25%, cụ thể là ngoài ra tốt hơn là lớn hơn 30%, cụ thể là lớn hơn 35%.
- tỷ lệ của các thành phần bay hơi theo DIN 51720 nhỏ hơn 60%, tốt hơn là nhỏ hơn 55%, đặc biệt tốt hơn là nhỏ hơn 50%.
- độ hòa tan trong kiềm nhỏ hơn 30%, tốt hơn là nhỏ hơn 25%, đặc biệt tốt hơn là nhỏ hơn 20%, ngoài ra tốt hơn là nhỏ hơn 15%, moreover đặc biệt tốt hơn là nhỏ hơn 10%, cụ thể là nhỏ hơn 5%,
- độ hòa tan trong kiềm lớn hơn 0,5%, tốt hơn là lớn hơn 1%, ngoài ra tốt hơn là lớn hơn 2,5%, hoặc thấp hơn 30%, đặc biệt tốt hơn là thấp hơn 25%, đặc biệt tốt hơn nữa là thấp hơn 20%, thậm chí tốt hơn nữa là thấp hơn 15%,

thậm chí tốt hơn nữa là thấp hơn 10%, thậm chí tốt hơn nữa là thấp hơn 5%, cụ thể là tốt hơn là thấp hơn 1%.

- hàm lượng oxy nằm trong khoảng từ > 8% khối lượng đến < 30% khối lượng, tốt hơn là từ > 10% khối lượng đến < 30% khối lượng, đặc biệt tốt hơn là từ > 15% khối lượng đến < 30% khối lượng, đặc biệt tốt hơn nữa là từ > 20% khối lượng đến < 30% khối lượng, tương ứng với chất khô không chứa tro, tương ứng.
- hàm lượng của các khối kiến tạo syringyl tốt hơn là trong khoảng thấp hơn 5,0%, đặc biệt tốt hơn là thấp hơn 4,0%, trong đó % là chỉ % khối lượng và được hiểu là so với tổng khối lượng của các hạt lignin,
- giá trị độ pH ít nhất là 6, tốt hơn là ít nhất 7, tốt hơn nữa là ít nhất 7,5 và tối đa là 10, tốt hơn là tối đa là 9, tốt hơn nữa là tối đa là 8,5.

Tốt hơn là, các hạt lignin đã ổn định có tỷ lệ các hợp chất hòa tan trong môi trường kiềm nhỏ hơn 30%, tốt hơn là nhỏ hơn 25%, đặc biệt tốt hơn là nhỏ hơn 20%, ngoài ra tốt hơn là nhỏ hơn 15%, đặc biệt tốt hơn nữa là nhỏ hơn 10%, cụ thể là nhỏ hơn 5%, tốt nhất là nhỏ hơn 1%, so với tổng khối lượng của các hạt, tương ứng, trong đó môi trường kiềm là dung dịch nước NaOH (0,1 mol/l hoặc 0,2 mol/l), và tỷ lệ được xác định theo phương pháp được mô tả trong phần mô tả. Ở đây, % được hiểu là % khối lượng.

Tốt hơn là, các hạt lignin được ổn định có tỷ lệ hợp chất hữu cơ mà khí có thể được thoát ra từ đó (khí thải), như được xác định bằng phương pháp phân tích giải hấp nhiệt theo VDA 278 (05/2016), nằm ở < 200 µg/g hạt lignin, đặc biệt tốt hơn là ở < 175 µg/g hạt lignin, đặc biệt tốt hơn nữa là ở < 150 µg/g hạt lignin, tốt hơn nữa là ở < 100 µg/g hạt lignin, tốt hơn nữa là ở < 50 µg/g hạt lignin, trong một số trường hợp ở < 25 µg/g hạt lignin.

Ví dụ về các hợp chất hữu cơ có thể thoát khí là vanillin, etanol và 4-hydroxy-3-metoxaxetophenon. Tốt hơn là, hàm lượng của các thành phần riêng rẽ có thể thoát khí vanillin, etanol hoặc 4-hydroxy-3-metoxaxetophenon lớn hơn 1 µg/g, tốt hơn là lớn hơn 2 µg/g.

Tốt hơn là, các hạt lignin đã ổn định có tỷ lệ các thành phần đơn lẻ có thể thoát khí

- 2-metoxyphenol
- phenol
- guaiacol
- 4-metoxy-3-metyl-phenol
- 4-propanolguaiacol
- apocynin
- 2-metoxy-4-metylphenol
- 2-metoxy-4-etylphenol
- 4-propylguaiacol
- dimetyl trisulfua
- metanol
- etanol
- syringol
- vanillin
- 1,2-dimetoxibenzen
- hydroxy-dimetoxyetanon và/hoặc
- coniferyl aldehyt

như được xác định bằng phương pháp phân tích giải hấp nhiệt theo VDA 278 (05/2016), tương ứng, nhỏ hơn 50 µg/g hạt lignin, tốt hơn là 25 µg/g hạt lignin, đặc biệt tốt hơn là nhỏ hơn 15 µg/g hạt lignin, ngoài ra tốt hơn là nhỏ hơn 10 µg/g hạt lignin, cụ thể là tốt hơn là nhỏ hơn 5 µg/g hạt lignin, trong một số trường hợp nhỏ hơn 1 µg/g hạt lignin.

Tốt hơn là, các hạt lignin đã ổn định có hàm lượng ^{14}C cao hơn 0,20 Bq/g cacbon, cụ thể là tốt hơn là cao hơn 0,23 Bq/g cacbon, nhưng tốt hơn là thấp hơn 0,45

Bq/g cacbon, thậm chí tốt hơn nữa là thấp hơn 0,4 Bq/g cacbon, đặc biệt tốt hơn là thấp hơn 0,35 Bq/g cacbon, và/hoặc có hàm lượng cacbon tương ứng với chất khô không chứa tro nằm trong khoảng từ 60% khối lượng đến 80% khối lượng, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 65% khối lượng đến 75% khối lượng.

Theo một khía cạnh khác, sáng chế cũng đề cập đến các hạt lignin, trong đó các hạt lignin:

có giá trị d_{50} của phân bố cỡ hạt, tương ứng với trung bình theo thể tích, nhỏ hơn 500 μm , tốt hơn là nhỏ hơn 50 μm , tốt hơn nữa là nhỏ hơn 20 μm , và/hoặc có diện tích bề mặt STSA nằm trong khoảng từ 2 m^2/g đến 180 m^2/g , tốt hơn là 10 m^2/g đến 180 m^2/g , tốt hơn là từ 20 m^2/g đến 180 m^2/g , tốt hơn nữa là từ 35 m^2/g đến 150 hoặc 180 m^2/g , đặc biệt tốt hơn là từ 40 m^2/g đến 120 hoặc 180 m^2/g ,

trong đó các hạt có tỷ lệ các hợp chất hòa tan trong môi trường kiềm nhỏ hơn 30%, tốt hơn là nhỏ hơn 25%, đặc biệt tốt hơn là nhỏ hơn 20%, tốt hơn nữa là nhỏ hơn 15%, đặc biệt tốt hơn nữa là nhỏ hơn 10%, tốt hơn nữa là nhỏ hơn 7,5%, cụ thể là nhỏ hơn 5%, tốt nhất là nhỏ hơn 2,5% hoặc nhỏ hơn 1%, so với tổng khối lượng của các hạt, tương ứng, trong đó môi trường kiềm là dung dịch nước NaOH (0,1 mol/l hoặc 0,2 mol/l), và tỷ lệ này được xác định theo phương pháp được mô tả trong phần mô tả, và/hoặc các hạt có tỷ lệ hợp chất hữu cơ mà khí có thể được thoát ra từ đó (khí thải), như được xác định bằng phương pháp phân tích giải hấp nhiệt theo VDA 278 (05/2016), nằm ở < 200 $\mu\text{g/g}$ hạt lignin, đặc biệt tốt hơn là ở < 175 $\mu\text{g/g}$ hạt lignin, đặc biệt tốt hơn nữa là ở < 150 $\mu\text{g/g}$ hạt lignin, tốt hơn nữa là ở < 100 $\mu\text{g/g}$ hạt lignin, tốt hơn nữa là ở < 50 $\mu\text{g/g}$ hạt lignin, trong một số trường hợp ở < 25 $\mu\text{g/g}$ hạt lignin.

Tốt hơn là, các hạt lignin này có hàm lượng ^{14}C cao hơn 0,20 Bq/g cacbon, cụ thể là tốt hơn là cao hơn 0,23 Bq/g cacbon, nhưng tốt hơn là thấp hơn 0,45 Bq/g cacbon, thậm chí tốt hơn nữa là thấp hơn 0,4 Bq/g cacbon, đặc biệt tốt hơn là thấp hơn 0,35 Bq/g cacbon, và/hoặc có hàm lượng cacbon tương ứng với chất khô không chứa tro nằm trong khoảng từ 60% khối lượng đến 80% khối lượng, tốt hơn là nằm trong

khoảng từ 65% khối lượng đến 75% khối lượng.

Một khía cạnh khác của sáng chế là sử dụng các hạt lignin làm chất độn, cụ thể là trong chế phẩm cao su.

Một khía cạnh khác của sáng chế là chế phẩm cao su chứa ít nhất một thành phần cao su và ít nhất một thành phần độn, trong đó thành phần độn chứa các hạt lignin theo sáng chế làm chất độn, trong đó chế phẩm cao su tốt hơn là có thể lưu hóa.

Chế phẩm cao su cũng có thể chứa ít nhất một hệ lưu hóa chứa ít nhất một tác nhân liên kết ngang. Ví dụ về tác nhân liên kết ngang là lưu huỳnh và/hoặc peroxit.

Các hạt lignin theo sáng chế có thể được dùng trong chế phẩm cao su, chẳng hạn, với lượng 10% khối lượng đến 150% khối lượng, tốt hơn là 20% khối lượng đến 120% khối lượng, tốt hơn nữa là 40% khối lượng đến 100% khối lượng, đặc biệt tốt hơn là 50% khối lượng đến 80% khối lượng, tương ứng với khối lượng cao su được dùng cho chế phẩm cao su.

Từ chế phẩm cao su, thu được vật phẩm cao su, cụ thể là vật phẩm cao su kỹ thuật hoặc lớp bằng cách liên kết ngang. Các vật phẩm cao su là các vật phẩm trên cơ sở cao su hoặc chất đàn hồi cao su, nghĩa là, cao su được lưu hóa, đóng vai trò làm nguyên liệu nền cho vật phẩm này. Các vật phẩm cao su, đặc biệt là các vật phẩm cao su kỹ thuật hoặc lớp xe, đôi khi còn gọi là các mặt hàng cao su (*Gummiwaren*, *Kautschukartikel* hoặc *Kautschukwaren* theo tiếng Đức). Một trong những thuật ngữ kỹ thuật đối với các vật phẩm cao su kỹ thuật bằng tiếng Anh là “các mặt hàng cao su cơ khí - Mechanical Rubber Goods” (được viết tắt là MRG). Ví dụ về các vật phẩm cao su, cụ thể là các vật phẩm cao su kỹ thuật hoặc lớp xe, là lớp xe, các vật phẩm làm kín, dây đai, băng tải, dây đai băng chuyền, ống mềm, các bộ phận lò xo, các bộ phận làm từ composit cao su-kim loại, lớp lót con lăn, các vật phẩm đúc, phốt và dây cáp.

Theo một phương án được ưu tiên, vật phẩm cao su, cụ thể là vật phẩm cao su kỹ thuật hoặc lớp, có thể chứa các chất độn khác, cụ thể là muối than và/hoặc axit silicic và/hoặc các chất độn vô cơ hoặc hữu cơ đã được xử lý bề mặt khác, như, chẳng hạn, phân và silic dioxit.

Các vật phẩm cao su, tốt hơn là các thanh định hình, dây cáp hoặc vòng đệm,

mà chứa các hạt lignin theo sáng chế với tỷ lệ ít nhất 10% khối lượng, tốt hơn là ít nhất 20% khối lượng, ngoài ra tốt hơn là ít nhất 30% khối lượng, và chứa tỷ lệ hợp chất hữu cơ mà khí có thể được thoát ra từ đó (khí thải), như được xác định bằng phương pháp phân tích giải hấp nhiệt theo VDA 278 (05/2016) nằm ở $< 200 \mu\text{g/g}$ vật phẩm cao su, đặc biệt tốt hơn là ở $< 175 \mu\text{g/g}$ vật phẩm cao su, đặc biệt tốt hơn nữa là ở $< 150 \mu\text{g/g}$ vật phẩm cao su, ngoài ra tốt hơn là ở $< 100 \mu\text{g/g}$ vật phẩm cao su, cụ thể là tốt hơn là ở $< 50 \mu\text{g/g}$ vật phẩm cao su, trong các trường hợp đơn lẻ ở $< 25 \mu\text{g/g}$ vật phẩm cao su là được ưu tiên.

Các vật phẩm cao su mà chứa lignin theo sáng chế với tỷ lệ ít nhất 10% khối lượng, tốt hơn là ít nhất 20% khối lượng, ngoài ra tốt hơn là ít nhất 30% khối lượng, cụ thể là tốt hơn là ít nhất 40% khối lượng và có độ trương nở, như được xác định theo DIN ISO 1817:2015 trong 0,1 mol NaOH, tối đa là 30%, tốt hơn là tối đa là 25%, tốt hơn nữa là tối đa là 20%, ngoài ra tốt hơn là tối đa là 15%, cụ thể là tối đa là 10%, trong các trường hợp đơn lẻ tối đa là 5%.

Các phương pháp xác định:

1. Xác định diện tích bề mặt BET và STSA

Diện tích bề mặt riêng của sản phẩm được nghiên cứu được xác định bằng cách hấp thụ nitơ theo tiêu chuẩn ASTM D 6556 (2019-01-01) được đưa ra đối với muội than công nghiệp. Theo tiêu chuẩn này, diện tích bề mặt BET (tổng diện tích bề mặt riêng theo Brunauer, Emmett và Teller) và diện tích bề mặt ngoài (diện tích bề mặt STSA; diện tích bề mặt theo độ dày thống kê) được xác định như sau.

Mẫu cần phân tích được làm khô đến hàm lượng chất khô $\geq 97,5\%$ khối lượng ở 105°C trước khi đo. Ngoài ra, ngăn đo được sấy trong tủ sấy ở 105°C trong vài giờ trước khi cân mẫu. Sau đó mẫu được nạp vào ngăn đo bằng cách sử dụng phễu. Trong trường hợp thân ngăn đo phía trên bị nhiễm bẩn trong quá trình nạp mẫu, nó được làm sạch bằng cách sử dụng chổi thích hợp hoặc dụng cụ làm sạch ống. Trong trường hợp nguyên liệu bay mạnh (tĩnh điện), bông thủy tinh được cân bổ sung vào mẫu. Bông thủy tinh được sử dụng để giữ lại nguyên liệu bất kỳ mà có thể bị bay lên trong quá trình nung và làm bẩn thiết bị.

Mẫu cần phân tích được nung ở 150 °C trong 2 giờ, và chất chuẩn Al_2O_3 được nung ở 350 °C trong 1 giờ. Liều lượng N_2 sau đây được sử dụng để xác định, tùy thuộc vào khoảng áp suất:

$p/p_0 = 0 - 0,01$: Liều lượng N_2 : 5 ml/g

$p/p_0 = 0,01 - 0,5$: Liều lượng N_2 : 4 ml/g.

Để xác định BET, phép ngoại suy được thực hiện trong khoảng $p/p_0 = 0,05 - 0,3$ với ít nhất 6 điểm đo. Để xác định STSA, phép ngoại suy được thực hiện trong khoảng chiều dày lớp N_2 được hấp phụ từ $t = 0,4 - 0,63$ nm (tương ứng với $p/p_0 = 0,2 - 0,5$) với ít nhất 7 điểm đo.

2. Xác định phân bố cỡ hạt

Phân bố cỡ hạt được xác định bằng nhiễu xạ laze nguyên liệu được phân tán trong nước (1% khối lượng trong nước) theo ISO 13320:2009. Phần thể tích được chỉ rõ, ví dụ, ở dạng d99 theo μm (đường kính hạt chiếm 99% thể tích mẫu nằm dưới giá trị này).

3. Xác định hàm lượng ^{14}C

Việc xác định hàm lượng ^{14}C (hàm lượng của cacbon trên cơ sở sinh học) được tiến hành bằng phương pháp cacbon phóng xạ theo DIN EN 16640:2017-08.

4. Xác định hàm lượng cacbon

Hàm lượng cacbon được xác định bằng phương pháp phân tích nguyên tố theo DIN 51732: 2014-7.

5. Xác định hàm lượng oxy

Hàm lượng oxy được xác định bằng phương pháp nhiệt phân ở nhiệt độ cao sử dụng thiết bị phân tích EuroEA3000 CHNS-0 của công ty EuroVector S.p.A.

6. Xác định giá trị độ pH

Độ pH được xác định theo tiêu chuẩn ASTM D 1512 như được mô tả dưới đây. Mẫu khô, nếu không sẵn ở dạng bột, được giã hoặc nghiền thành bột. Trong mỗi trường hợp, 5 g mẫu và 50 g nước đã loại ion hoàn toàn được cân vào cốc thủy tinh có mỏ.

Huyền phù được gia nhiệt đến nhiệt độ 60 °C kèm theo khuấy liên tục bằng cách sử dụng thiết bị khuấy từ có chức năng gia nhiệt và thanh khuấy, và nhiệt độ được duy trì ở 60 °C trong 30 phút. Tiếp theo, chức năng gia nhiệt của thiết bị khuấy được tắt sao cho hỗn hợp có thể nguội dần trong khi khuấy. Sau khi làm nguội, nước đã bay hơi được bổ sung lại bằng cách bổ sung lại nước đã loại ion hoàn toàn vào và khuấy lại trong 5 phút. Giá trị độ pH của huyền phù được xác định với dụng cụ đo đã được hiệu chỉnh. Nhiệt độ của huyền phù phải là 23 °C ($\pm 0,5$ °C). Tiến hành xác định lặp lại hai lần đối với mỗi mẫu và giá trị trung bình được báo cáo.

7. Xác định hàm lượng tro

Hàm lượng tro không chứa nước của mẫu được xác định bằng phương pháp phân tích nhiệt trọng theo tiêu chuẩn DIN 51719 như sau: Trước khi cân, mẫu được nghiền hoặc giã. Trước khi xác định tro, hàm lượng chất khô của nguyên liệu đã cân được xác định. Nguyên liệu mẫu được cân chính xác đến 0,1 mg trong chén nung. Lò nung, có chứa mẫu, được gia nhiệt đến nhiệt độ đích 815 °C ở tốc độ gia nhiệt 9 °K/phút và sau đó giữ ở nhiệt độ này trong 2 h. Sau đó lò được làm nguội đến 300 °C trước khi mẫu được lấy ra. Mẫu được làm nguội đến nhiệt độ môi trường trong bình hút ẩm và được cân lại. Phần tro còn lại được so sánh với khối lượng ban đầu và do đó xác định được tỷ lệ phần trăm khối lượng tro. Tiến hành xác định lặp lại ba lần đối với mỗi mẫu, và giá trị trung bình được báo cáo.

8. Xác định độ hòa tan trong môi trường kiềm

Việc xác định độ hòa tan trong kiềm được tiến hành theo phương pháp được mô tả trên đây trong phần mô tả.

9. Xác định lượng khí thải

Hàm lượng của các hợp chất hữu cơ có thể thoát ra ở dạng khí (chất phát thải) được xác định bằng phương pháp phân tích giải hấp nhiệt theo VDA 278 (05/2016). Tổng lượng chất thải hữu cơ có thể thoát ra ở dạng khí được đưa ra ở dạng tổng các giá trị đo được từ chu trình VOG và FOG. Nồng độ của các thành phần đơn lẻ được xác định bằng cách chỉ định các đỉnh tín hiệu dựa trên phổ khối và các chỉ số lưu. Các chất phát thải hữu cơ của các hạt lignin hoặc các hạt lignin đã ổn định được xác định

trên chính các hạt này. Các chất phát thải hữu cơ của các vật phẩm cao su chứa các hạt lignin được xác định trên chính các vật phẩm cao su. Đối với tổng lượng các chất phát thải hữu cơ có thể thoát ra ở dạng khí của các vật phẩm cao su, chỉ các hợp chất hữu cơ được tính đến. Các chất phát thải xác định được chứa các thành phần hữu cơ của chế phẩm cao su được liên kết ngang không được tính đến.

10. Xác định độ dẫn điện

Việc xác định độ dẫn điện được tiến hành theo tiêu chuẩn ISO 787-14 như sau. Mẫu khô, nếu không sẵn ở dạng bột, được giã hoặc nghiền thành bột. Trong mỗi trường hợp, 5 g mẫu và 50 g nước đã loại ion hoàn toàn được cân vào cốc thủy tinh có mở. Huyền phù được gia nhiệt đến nhiệt độ 60 °C kèm theo khuấy liên tục bằng cách sử dụng thiết bị khuấy từ có chức năng gia nhiệt và thanh khuấy, và nhiệt độ được duy trì ở 60 °C trong 30 phút. Tiếp theo, chức năng gia nhiệt của thiết bị khuấy được tắt sao cho hỗn hợp có thể nguội dần trong khi khuấy. Sau khi làm nguội, nước đã bay hơi được bổ sung lại vào bằng cách bổ sung lại nước đã loại ion hoàn toàn và khuấy lại trong 5 phút. Huyền phù được lọc trong điều kiện áp suất âm qua phễu lọc Büchner bằng cách sử dụng giấy lọc có cỡ lỗ 3-5 µm. Trong quá trình này, bình hút có thể được sử dụng để thu hồi nước lọc. Độ dẫn của nước lọc được xác định bằng thiết bị đo độ dẫn đã được hiệu chỉnh. Nhiệt độ phải là 23 °C ($\pm 0,5$ °C). Độ dẫn của nước lọc được chỉ ra theo [μScm^{-1}]:

11. Xác định nhiệt độ chuyển pha thủy tinh

Việc đo nhiệt độ chuyển pha thủy tinh được tiến hành theo DIN 53765.

12. Xác định độ hòa tan trong etanol

Để xác định độ hòa tan của mẫu rắn trong etanol, mẫu với hàm lượng chất khô > 98% được dùng. Nếu không phải trường hợp này, mẫu trước tiên được nghiền hoặc được giã kỹ và được làm khô trên dụng cụ cân bằng ẩm hoặc trong tủ sấy trước khi xác định. Khi làm khô trong tủ sấy, hàm lượng chất khô cũng phải được xác định, do nó cần phải được tính đến trong quá trình tính toán độ hòa tan. Ống xenluloza được nạp đến khoảng 2/3 bằng một lượng mẫu hoặc ít nhất 3 g, do đó việc cân cần phải được tiến hành trên cân phân tích với độ chính xác 0,1 mg. Tiếp theo, mẫu được chiết

trong điều kiện hồi lưu bằng 250 mL hỗn hợp etanol-nước (tỷ lệ khối lượng 1:1) bằng cách sử dụng đá sôi cho đến khi dung dịch hồi lưu gần như không màu (khoảng 24 h). Ống được làm khô, trong tủ hút (1 h) trước tiên và sau đó trong tủ sấy trong 24 h, cho đến khi khối lượng không đổi và sau đó được cân. Sau đó, độ hòa tan trong etanol có thể được tính như sau:

Độ hòa tan trong etanol của chất rắn giàu lignin [%] = khối lượng của phần không tan sau khi ly tâm, lọc và làm khô [g] > 100 / lượng cân được [g]

13. Xác định độ hòa tan trong dimethylformamit

Độ hòa tan trong dimethylformamit (DMF) được xác định bằng cách xác định lặp lại ba lần. Trước tiên, 1x giấy lọc, Ø = 55 mm, với phễu lọc Büchner thích hợp (BT) được làm khô tương ứng trong quá trình chuẩn bị, và khối lượng rỗng tương ứng (độ chính xác đến 0,1 mg) được ghi lại trong quy trình đo độ hòa tan. 2 g mẫu khô mỗi loại được cân vào 40 g DMF trong bình Erlenmeyer dung tích 100 ml. Huyền phù được giữ chuyển động trên rotator trên đầu ở tốc độ trung bình trong 2 giờ và sau đó được ly tâm trong 15 phút. Phần dịch nổi được gạn ra được lọc qua phễu lọc Büchner đã được chuẩn bị sau khi làm ẩm giấy lọc. Sau khi lọc xong, giá trị độ pH của dịch lọc cần được kiểm tra và ghi lại. Sau đó thực hiện hai chu trình rửa với khoảng 30 ml nước đã loại ion mỗi lần, sau đó ly tâm và lọc phần dịch nổi qua phễu Büchner để tinh chế bánh lọc từ DMF hòa tan. Cuối cùng, ống ly tâm và phễu Büchner chứa giấy lọc được làm khô trong tủ sấy trong 24 giờ. Sau đó, độ hòa tan trong DMF có thể được tính như sau:

Độ hòa tan của chất rắn giàu lignin trong DMF [%] = khối lượng của phần không tan sau khi ly tâm, lọc và làm khô [g] * 100 / lượng cân được [g]

14. Xác định hàm lượng các khối kiến tạo syringyl

Hàm lượng của các khối kiến tạo syringyl được xác định bằng phương pháp nhiệt phân-GC/MS. Khoảng 300 µg mẫu được nhiệt phân ở 450 °C bằng cách sử dụng lò nhiệt phân EGA / Py 3030D (Frontier Lab). Việc tách các thành phần được tiến hành bằng cách sử dụng sắc ký khí GC 7890D (Agilent technologies) trên cột ZB-5MS (30 m x 0,25 mm) với chương trình nhiệt độ từ 50 °C đến 240 °C với tốc độ gia

nhệt là 4 °K/phút, và gia nhiệt tiếp đến 300 °C với tốc độ gia nhiệt là 39 °K/phút với thời gian giữ là 15 phút. Chất được chỉ định bằng cách sử dụng thư viện phổ khối 5977 MSD (SIM) và NIST 2014.

Trong phần sau đây, sáng chế sẽ được giải thích chi tiết hơn có tham chiếu đến các phương án được nêu làm ví dụ.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Trong các ví dụ sau đây, BET được đưa ra thay cho STSA. Tuy nhiên BET và STSA không khác nhau nhiều hơn 10% đối với các hạt lignin đã ổn định được sản xuất ở đây.

Ví dụ 1 - Làm ổn định bằng cách xử lý nhiệt ở bước d)

Nguyên liệu thô đối với ví dụ này là LignoBoost lignin (BioPiva) được thu hồi từ dung dịch đen từ quá trình nghiền bột giấy Kraft. Chất rắn trước tiên được tạo huyền phù trong nước cất. Giá trị độ pH được điều chỉnh đến khoảng 10 bằng cách bổ sung natri hydroxit rắn. Ngoài ra, bước bổ sung nước được lựa chọn theo cách đạt được hàm lượng chất khô xác định. Để tạo ra lignin được hòa tan trong chất lỏng, hỗn hợp được khuấy ở nhiệt độ trong khoảng thời gian xác định, lưu ý cân bằng bất kỳ lượng nước bị bay hơi nào bằng cách thêm vào.

Tên thí nghiệm	Lượng lignin [g]	Lượng và loại dung dịch phụ gia	Lượng và loại chất lỏng	Nhiệt độ [°C]	Thời gian [phút]
Dung dịch 1	100	9 g / NaOH	420,3 g / nước cất	80	180
Dung dịch 2	200	18 g / NaOH	944 g / nước cất	80	180
Dung dịch 1	1000	90 g / NaOH	4000 g / nước cất	80	180
Dung dịch 4	381	27 g / NaOH	1500 g / nước cất	80	180

Lignin đã được dùng có 1,15 mmol/g nhóm phenol guaiacyl và 0,05 mmol/g nhóm p-hydroxyphenyl, do vậy có 1,25 mmol/g đơn vị có thể liên kết ngang.

Lignin được hòa tan trong chất lỏng hiện được đưa đi phản ứng với tác nhân

liên kết ngang trong giai đoạn xử lý thứ nhất. Formaldehyt được dùng làm tác nhân liên kết ngang để cải biến lignin có 66,6 mmol đơn vị có thể liên kết ngang / g formaldehyt khô. Phản ứng xảy ra trong bầu thủy tinh. Tác nhân liên kết ngang được bổ sung và thiết bị khuấy tạo ra quá trình trộn cần thiết. Nhiệt được cung cấp bằng chậu nước. Sau khi vượt qua nhiệt độ thấp hơn 5 °C so với nhiệt độ phản ứng, bắt đầu thời gian giữ. Sau khi thời gian giữ trôi qua, chậu nước được loại bỏ và dung dịch phản ứng được khuấy trong một giờ nữa.

Tên thí nghiệm	Nguyên liệu thô chứa lignin	Lượng tác nhân liên kết ngang [g]	Loại tác nhân liên kết ngang	Nhiệt độ [°C]	Thời gian [phút]
PS1 cải biến 1	Dung dịch 1	6,2	Formaldehyt	95	180
PS1 cải biến 2	Dung dịch 2	12,6	Formaldehyt	95	240
PS1 cải biến 3*	600 g dung dịch 3	-	-	95	240
PS1 cải biến 4	1000 g dung dịch 4	12,6	Formaldehyt	95	240

* không theo sáng chế

Hỗn hợp được tạo ra trong giai đoạn xử lý thứ nhất sau đó được chuyển đến giai đoạn xử lý thứ hai.

Trong giai đoạn xử lý thứ hai, việc sản xuất hạt với sự có mặt của chất lỏng và bổ sung tác nhân kết tủa và phụ gia kết tủa được tiến hành trước tiên.

Tên thí nghiệm	Hỗn hợp chứa lignin được cải biến hòa tan từ trạng thái thứ nhất	Lượng và loại chất lỏng	Lượng và loại phụ gia kết tủa	Lượng và loại tác nhân kết tủa	Nhiệt độ [°C]
PS1 tạo hạt 1	50 g PS1 cải biến 1	50 g nước	100 g axeton	120 ml H ₂ SO ₄ 0,05 M	20-25

PS1 tạo hạt 2	1100 g PS1 cải biến 2	1100 g nước	2214 g axeton	3400 ml H ₂ SO ₄ 0,05 M	20-25
PS1 tạo hạt 3*	600 g PS1 cải biến 3	-	300 g axeton	900 ml H ₂ SO ₄ 0,1 M	20-25
PS1 tạo hạt 4	1019 g PS1 cải biến 4	1004 g nước	2011 g axeton	1380 ml H ₂ SO ₄ 0,1 M; 300 ml H ₂ SO ₄ 0,05 M	20-25

* không theo sáng chế

Việc tách chất lỏng ra khỏi các hạt được tiến hành bằng cách ly tâm trước tiên. Sau đó, các hạt vẫn còn ẩm sau khi ly tâm được làm khô.

PS2 tách nước 3 chỉ xảy ra nhờ nhiệt.

Tên thí nghiệm	Hạt từ	Nhiệt độ làm khô [°C]
PS2 tách nước 1	PS2 tạo hạt 1	105
PS2 tách nước 2	PS2 tạo hạt 2	105
PS2 tách nước 3*	PS2 tạo hạt 3	105
PS2 tách nước 4	PS2 tạo hạt 4	105
PS2 tách nước 5*	PS2 tạo hạt 4	Tối đa 40

*không theo sáng chế

Cuối cùng, việc gia nhiệt hạt để làm ổn định được tiến hành (xử lý nhiệt). Trong trường hợp PS2 tách nước 5 (ví dụ so sánh), không có quá trình xử lý nhiệt nào khác được thực hiện ngoài việc làm khô ở 40 °C được tiến hành như đã mô tả trên đây.

Tên thí nghiệm	Hạt từ	Nhiệt độ [°C]	Khoảng thời gian [phút]	Áp suất [mbar]
PS2 gia nhiệt 1	PS2 tách nước 1	105	Tối thiểu 960	1000
PS2 gia nhiệt 2	PS2 tách nước 2	105	Tối thiểu 960	1000
PS2 gia nhiệt 3	PS2 gia nhiệt 2	200	45	200
PS2 gia nhiệt 4	PS2 gia nhiệt 2	210	120	200
PS2 gia nhiệt 5*	PS2 tách nước 3	105	Tối thiểu 960	1000
PS2 gia nhiệt 6	PS2 tách nước 4	105	Tối thiểu 960	1000

PS2 gia nhiệt 7	PS2 gia nhiệt 6	210	180	100
-----------------	-----------------	-----	-----	-----

* không theo sáng chế

Nguyên liệu thu được trong bước PS2 gia nhiệt 2 được nghiền để kiểm tra ảnh hưởng của bước gia nhiệt 4 đến phân bố cỡ hạt.

Hạt thu được được phân tích tiếp theo:

Nguyên liệu từ thí nghiệm	BET [m ² /g]	Độ hòa tan [%]	Hiệu suất [%]	Các phương pháp phân tích khác
PS2 gia nhiệt 1	33	7,0 (NaOH 0,2 M)	72	REM
PS2 gia nhiệt 2	10	21,8 (NaOH 0,1 M)	79	PSD, REM, Tg
PS2 gia nhiệt 3	9	3,0 (0,1 M NaOH)		
PS2 gia nhiệt 4	9	0,2 (NaOH 0,1 M)		PSD, REM
PS2 gia nhiệt 5*	56	99,8 (NaOH 0,1 M)	100	
PS2 gia nhiệt 6	3	6,0 (NaOH 0,1 M)	59	¹³ C-NMR
PS2 gia nhiệt 7	3	0 (NaOH 0,1 M)		
PS2 tách nước 5*	n.d.	97,6 (NaOH 0,1 M)	59	¹³ C-NMR

* không theo sáng chế; n.d. = không được xác định

Đường cong dòng nhiệt được đo bằng DSC cho thấy không có điểm uốn giữa các mức khác nhau. Nhiệt độ chuyển pha thủy tinh không thể xác định được. Ví dụ, Fig. 1 là đường cong DSC, như được xác định bằng phương pháp phân tích nhiệt vi sai, của lignin ổn định từ PS2 gia nhiệt 2 không thể hiện bất kỳ nhiệt độ chuyển pha thủy tinh nào lên tới 200 °C.

Fig. 2 là phổ ¹³C-NMR của nguyên liệu thô chứa lignin (đường nét liền) và lignin cải biến (PS2 tách nước 5, đường nét đứt).

Fig. 3 là phổ ¹³C-NMR của lignin cải biến (PS2 tách nước 5, đường nét liền) và lignin ổn định (PS2 gia nhiệt 6, đường nét đứt)

Trong ¹³C-NMR, có thể theo dõi quá trình cải biến và liên kết ngang của lignin. Đỉnh ở 60 ppm đối với nhóm hydroxymetyl mới được đưa vào có thể được nhận thấy trong phổ này với lignin đã được chức hóa ở dạng phần vai của đỉnh rõ rệt của các nhóm metoxy ở 56 ppm. Lignin được cải biến và ổn định thể hiện guaiacyl C-5 và p-

hydroxyphenyl C-3 và C-5 nhỏ đáng kể trong vùng khoảng 115 ppm. Việc liên kết ngang có thể được tạo ra rõ rệt bởi sự khác biệt của phổ PS2 tách nước 5 và PS2 gia nhiệt 6. Ngoài sự giảm nhóm hydroxymetyl ở 60 ppm, việc gia nhiệt hạt cũng dẫn đến sự dịch chuyển cường độ tín hiệu trong vùng xung quanh 115 ppm đến cường độ lớn hơn ở tín hiệu trong vùng xung quanh 127 ppm, nghĩa là, sự chuyển hóa của các nhóm C-H- trong guaiacyl C-5 cũng như p-hydroxyphenyl C-3 và C-5 thành C-C. Đỉnh nổi bật nhất là đỉnh ở 30 ppm, mà được gây ra bởi nguyên tử cacbon của cầu nối metylen mới được tạo thành giữa các hợp chất thơm.

Fig. 4 chỉ ra số đo phân bố cỡ hạt PSD của PS2 gia nhiệt 2 (đỉnh, $d_{50} = 12,0 \mu\text{m}$) và PS2 gia nhiệt 4 (đáy, $d_{50} = 12,2 \mu\text{m}$).

Số đo cỡ hạt của PS2 gia nhiệt 2 và PS2 gia nhiệt 4 chứng tỏ độ ổn định của hạt (Fig. 4). Sau khi nung trong hai giờ ở 210°C , nghĩa là, ở trên nhiệt độ chuyển pha thủy tinh thông thường đối với lignin, các hạt không được nung kết. Phân bố cỡ hạt được bảo tồn. Ở cùng thời điểm, độ hòa tan của PS2 gia nhiệt 2 và PS2 gia nhiệt 4 chỉ ra rằng nó có thể được điều chỉnh bằng cách gia nhiệt hạt.

Mẫu PS2 gia nhiệt 5, không bổ sung tác nhân liên kết ngang, đóng vai trò làm mẫu tham chiếu và thể hiện độ hòa tan trong kiềm cao hơn đáng kể. Theo cách tương tự, mẫu PS2 tách nước 5 thể hiện rằng bước làm khô theo nghĩa xử lý nhiệt chỉ ở 40°C là không đủ, do mẫu này cũng thể hiện độ hòa tan trong kiềm rất cao.

Fig. 5 thể hiện ảnh chụp bằng kính hiển vi điện tử quét của các hạt của PS2 gia nhiệt 1, trong đó diện tích bề mặt cũng được thể hiện rõ ràng từ cấu trúc hạt mịn. Các thông số đo của ảnh là: HV 11,00 kV, WD 10,0 mm, InLens, Mag 50,00 K X, B1 = 20,00 μm , 2 56,6 s Drift Comp. Frame Avg.

Ví dụ 2 - Làm ổn định bằng cách xử lý nhiệt sau khi kết tủa trong bước b)

Nguyên liệu thô đối với ví dụ này là LignoBoost lignin (BioPiva) được thu hồi từ dung dịch đen từ quá trình nghiền bột giấy Kraft. Chất rắn trước tiên được tạo huyền phù trong nước cất. Giá trị độ pH được điều chỉnh đến khoảng 10 bằng cách bổ sung natri hydroxit rắn. Ngoài ra, bước bổ sung nước được lựa chọn theo cách đạt được hàm lượng chất khô xác định. Để tạo ra lignin được hòa tan trong chất lỏng, hỗn hợp

được khuấy ở nhiệt độ trong khoảng thời gian xác định, lưu ý cân bằng bất kỳ lượng nước bị bay hơi nào bằng cách thêm vào.

Tên thí nghiệm	Lượng lignin [g]	Lượng và loại dung dịch phụ gia	Lượng và loại chất lỏng	Nhiệt độ [°C]	Thời gian [phút]
Dung dịch 5	1364,74	121,5 g / NaOH	7635,36 g / nước cất	80	180

Lignin đã được dùng có 1,15 mmol/g nhóm phenol guaiacyl và 0,05 mmol/g nhóm p-hydroxyphenyl, do vậy có 1,25 mmol/g đơn vị có thể liên kết ngang.

Lignin được hòa tan trong chất lỏng hiện được đưa đi phản ứng với tác nhân liên kết ngang trong giai đoạn xử lý thứ nhất. Formaldehyt được dùng làm tác nhân liên kết ngang để cải biến lignin có 66,6 mmol đơn vị có thể liên kết ngang / g formaldehyt khô. Phản ứng xảy ra trong bầu thủy tinh. Tác nhân liên kết ngang được bổ sung và thiết bị khuấy tạo ra quá trình trộn cần thiết. Nhiệt được cung cấp bằng chậu nước. Sau khi vượt qua nhiệt độ thấp hơn 5 °C so với nhiệt độ phản ứng, bắt đầu thời gian giữ. Sau khi thời gian giữ trôi qua, chậu nước được loại bỏ và dung dịch phản ứng được khuấy trong một giờ nữa.

Tên thí nghiệm	Nguyên liệu thô chứa lignin	Lượng tác nhân liên kết ngang [g]	Loại tác nhân liên kết ngang	Nhiệt độ [°C]	Thời gian [phút]
PS1 cải biến 5	200 g dung dịch 5	7,8	Formaldehyt	80	180
PS1 cải biến 6	200 g dung dịch 5	7,8	Formaldehyt	80	180
PS1 cải biến 7	200 g dung dịch 5	7,8	Formaldehyt	80	180
PS1 cải biến 8	200 g dung dịch 5	7,8	Formaldehyt	80	180
PS1 cải biến 9	200 g dung dịch 5	7,8	Formaldehyt	80	180
PS1 cải biến 10	200 g dung dịch 5	7,8	Formaldehyt	80	180
PS1 cải biến 11	200 g dung dịch 5	7,8	Formaldehyt	80	180
PS1 cải biến 12	800 g dung dịch 5	31,1	Formaldehyt	80	180
PS1 cải biến 13	800 g dung dịch 5	31,1	Formaldehyt	80	180

PS1 cải biến 14	200 g dung dịch 5	7,8	Formaldehyt	80	180
PS1 cải biến 15	800 g dung dịch 5	31,1	Formaldehyt	80	180

Hỗn hợp được tạo ra trong giai đoạn xử lý thứ nhất sau đó được chuyển đến giai đoạn xử lý thứ hai.

Trong giai đoạn xử lý thứ hai, việc sản xuất hạt bằng cách bổ sung tác nhân kết tủa (không bổ sung phụ gia kết tủa) được tiến hành trước tiên.

Tên thí nghiệm	Hỗn hợp chứa lignin được cải biến hòa tan từ trạng thái thứ nhất	Lượng và loại tác nhân kết tủa	Nhiệt độ [°C]
PS2 tạo hạt 5	207,8 g PS1 cải biến 5	200 g H ₂ SO ₄ 0,2 M	20-25
PS2 tạo hạt 6	207,8 g PS1 cải biến 6	200 g H ₂ SO ₄ 0,2 M	20-25
PS2 tạo hạt 7	207,8 g PS1 cải biến 7	200 g H ₂ SO ₄ 0,1 M	20 - 25
PS2 tạo hạt 8	207,8 g PS1 cải biến 8	200 g H ₂ SO ₄ 0,1 M	20 - 25
PS2 tạo hạt 9	207,8 g PS1 cải biến 9	200 g H ₂ SO ₄ 0,1 M	20-25
PS2 tạo hạt 10	207,8 g PS1 cải biến 10	200 g H ₂ SO ₄ 0,1 M	20-25
PS2 tạo hạt 11	207,8 g PS1 cải biến 11	200 g H ₂ SO ₄ 0,1 M	20-25
PS2 tạo hạt 12	415,6 g PS1 cải biến 12	400 g H ₂ SO ₄ 0,1 M	20-25
PS2 tạo hạt 13	415,6 g PS1 cải biến 13	400 g H ₂ SO ₄ 0,1 M	20-25
PS2 tạo hạt 14	207,8 g PS1 cải biến 14	200 g H ₂ SO ₄ 0,1 M	20-25
PS2 tạo hạt 15	415,6 g PS1 cải biến 15	400 g H ₂ SO ₄ 0,1 M	20-25

Việc làm ổn định của các hạt được tiến hành trong giai đoạn xử lý thứ hai bằng cách xử lý nhiệt sau quy trình kết tủa được tiến hành ở trong bước b).

Tên thí nghiệm tương ứng với xử lý nhiệt trong bước b)	Các hạt lignin từ	Nhiệt độ [°C]	Khoảng thời gian [phút]
PS2 xử lý nhiệt 1	PS2 tạo hạt 5	95	180
PS2 không HT*	PS2 tạo hạt 6	-	-
PS2 xử lý nhiệt 2	PS2 tạo hạt 7	95	180
PS2 xử lý nhiệt 3	PS2 tạo hạt 8	110	180
PS2 xử lý nhiệt 4	PS2 tạo hạt 9	130	180
PS2 xử lý nhiệt 5	PS2 tạo hạt 10	150	180

PS2 không HT*	PS2 tạo hạt 11	-	-
PS2 xử lý nhiệt 6	PS2 tạo hạt 12	95	180
PS2 xử lý nhiệt 7	PS2 tạo hạt 13	110	180
PS2 xử lý nhiệt 8	PS2 tạo hạt 12	130	180
PS2 xử lý nhiệt 9	PS2 tạo hạt 14	150	180
PS2 không HT*	PS2 tạo hạt 15	-	-
PS2 xử lý nhiệt 10	PS2 tạo hạt 12	95	180
PS2 xử lý nhiệt 11	PS2 tạo hạt 13	110	180
PS2 xử lý nhiệt 12	PS2 tạo hạt 12	130	180
PS2 xử lý nhiệt 13	PS2 tạo hạt 14	150	180
PS2 không HT*	PS2 tạo hạt 15	-	-

* không theo sáng chế; HT = xử lý nhiệt

Việc tách chất lỏng ra khỏi các hạt được tiến hành bằng cách lọc trước tiên. Tiếp theo, hạt vẫn ẩm sau khi lọc được làm khô.

Tên thí nghiệm	Hạt từ	Nhiệt độ làm khô [°C]	Khoảng thời gian [phút]	Áp suất [mbar]
PS2 Tách nước 6	PS2 Xử lý nhiệt 1	105	48	1000
PS2 Tách nước 7*	PS2 Tạo hạt 6	105	48	1000
PS2 Tách nước 8	PS2 Xử lý nhiệt 2	105	48	1000
PS2 Tách nước 9	PS2 Xử lý nhiệt 3	105	48	1000
PS2 Tách nước 10	PS2 Xử lý nhiệt 4	105	48	1000
PS2 Tách nước 11	PS2 Xử lý nhiệt 5	105	48	1000
PS2 Tách nước 12*	PS2 Tạo hạt 11	105	48	1000
PS2 Tách nước 13	PS2 Xử lý nhiệt 6	40	48	100
PS2 Tách nước 14	PS2 Xử lý nhiệt 7	40	48	100
PS2 Tách nước 15	PS2 Xử lý nhiệt 8	40	48	100
PS2 Tách nước 16	PS2 Xử lý nhiệt 9	40	48	100
PS2 Tách nước 17*	PS2 Tạo hạt 15	40	48	100
PS2 Tách nước 18	PS2 Xử lý nhiệt 10	150	48	1000
PS2 Tách nước 19	PS2 Xử lý nhiệt 11	150	48	1000
PS2 Tách nước 20	PS2 Xử lý nhiệt 12	150	48	1000

PS2 Tách nước 21	PS2 Xử lý nhiệt 13	150	48	1000
PS2 Tách nước 22	PS2 Tạo hạt 15	150	48	1000

* không theo sáng chế

Hạt thu được được phân tích tiếp theo:

Nguyên liệu từ thí nghiệm	BET [m ² /g]	Độ hòa tan [%]	Hiệu suất [%]	Các phương pháp phân tích khác
PS2 Tách nước 6	15,0	3,8 (NaOH 0,1 M)	n.d.	PSD, pH/LFK, Tg, độ hòa tan EtOH, VDA278
PS2 Tách nước 7*	0,3	5,9 (NaOH 0,1 M)	n.d.	
PS2 Tách nước 8	66,9	5,3 (NaOH 0,1 M)	76,4	PSD, Tg, độ hòa tan EtOH, VDA278, ¹³ C-ss-NMR
PS2 Tách nước 9	78,3	2,9 (NaOH 0,1 M)	77,7	PSD, pH/LFK, Tg, độ hòa tan DMF, VDA278
PS2 Tách nước 10	81,2	1,7 (NaOH 0,1 M)	n.d.	PSD, ¹³ C-ss-NMR, pH/LFK, Py-GC/MS, Tg
PS2 Tách nước 11	65,0	4,6 (NaOH 0,1 M)	79,3	PSD, Tg, độ hòa tan DMF, VDA278
PS2 Tách nước 12*	0,7	12,2 (NaOH 0,1 M)	87,3	PSD
PS2 Tách nước 13	46,4	8,7 (NaOH 0,1 M)	77,5	
PS2 Tách nước 14	60,2	6,7 (NaOH 0,1 M)	n.d.	Tg
PS2 Tách nước 15	82,1	5,6 NaOH 0,1 M)	n.d.	PSD, ¹³ C-ss-NMR, pH/LFK, Py-GC/MS, Tg
PS2 Tách nước 16	76,0	4,8 (NaOH 0,1 M)	75,6	Tg
PS2 Tách nước 17*	0,5	86,8 (NaOH 0,1 M)	86,7	PSD
PS2 Tách nước 18	18,0	0,0 (NaOH 0,1 M)	70,3	Tg
PS2 Tách nước 19	18,4	0,9 (NaOH 0,1 M)	68,8	PSD, Tg
PS2 Tách nước 20	32,0	0,4 (NaOH 0,1 M)	74,7	PSD, ¹³ C-ss-NMR, Py-GC/MS

PS2 Tách nước 21	53,2	1,9 (NaOH 0,1 M)	89,4	Tg
PS2 Tách nước 22*	0,1	0,0 (NaOH 0,1 M)	78,9	

* không theo sáng chế;

n.d. = không được xác định

Fig. 6 thể hiện giá trị độ pH và độ dẫn điện của nguyên liệu thô chứa lignin, PS2 tách nước 6, PS2 tách nước 9 và PS tách nước 10. So với nguyên liệu thô chứa lignin, các hạt đã ổn định ở bước b) sau khi kết tủa có độ dẫn thấp hơn và, tùy thuộc vào tác nhân kết tủa được sử dụng, giá trị độ pH cao hơn.

Fig. 7 thể hiện độ hòa tan của nguyên liệu thô chứa lignin, PS2 tách nước 9 và PS2 tách nước 11 trong dimethylformamit.

Fig. 8 thể hiện độ hòa tan của nguyên liệu thô chứa lignin, PS2 tách nước 6 và PS2 tách nước 8 trong hỗn hợp gồm etanol và nước (1:1).

Kết quả chứng tỏ rằng sự ổn định của hạt ở bước b) sau khi kết tủa dẫn đến sự giảm đáng kể độ hòa tan trong dung môi phân cực, so với nguyên liệu thô chứa lignin.

Fig. 9 thể hiện mức phát thải theo VDA278 của PS2 tách nước 6, PS2 tách nước 8, PS2 tách nước 9 và PS2 tách nước 11.

Các hạt đã được làm ổn định ở bước b) sau khi kết tủa có thể được đặc trưng bởi mức phát thải thấp theo VDA278. Mức phát thải chịu ảnh hưởng bởi nhiệt độ trong quá trình làm ổn định hạt ở bước b) sau khi kết tủa. Với việc gia tăng nhiệt độ làm ổn định, mức phát thải theo VDA278 là giảm.

Fig. 10 là phổ ^{13}C -NMR của nguyên liệu thô chứa lignin (đường nét liền màu đen) và lignin đã ổn định trong bước b) (PS2 tách nước 10, PS2 tách nước 8, PS2 tách nước 15, PS2 tách nước 20, đường nét liền màu xám và đường nét đứt màu đen).

Tương tự như bước làm ổn định hạt ở bước d), cũng có thể theo dõi sự cải biến và liên kết ngang của lignin trong ^{13}C -NMR trong trường hợp làm ổn định hạt ở bước b) sau khi kết tủa. Đỉnh ở 60 ppm đối với nhóm hydroxymetyl mới được đưa vào có thể được nhận thấy trong phổ này với lignin đã được chức hóa ở dạng phần vai của đỉnh rõ rệt của các nhóm metoxy ở 56 ppm. Lignin được cải biến và ổn định thể hiện

guaiacyl C-5 và p-hydroxyphenyl C-3 và C-5 nhỏ đáng kể trong vùng khoảng 115 ppm. So với việc làm ổn định ở bước d), đỉnh ở 30 ppm, mà được gây ra bởi nguyên tử cacbon của các cầu nối metylen mới được tạo thành giữa các hợp chất thơm, chỉ được biểu thị ở dạng giá trị vai trong trường hợp làm ổn định hạt ở bước b) sau khi kết tủa.

Fig. 11 thể hiện quá trình của dòng nhiệt, được đo bằng DSC, của hạt đã được làm ổn định ở bước b) sau quy trình kết tủa. Điểm uốn giữa các mức khác nhau không thể phát hiện được. Nhiệt độ chuyển pha thủy tinh không thể xác định được. Fig. 11 là đường cong DSC, như được xác định bằng phương pháp phân tích nhiệt vi sai, của lignin ổn định từ PS2 tách nước 6, PS2 tách nước 8, PS2 tách nước 9, PS2 tách nước 10, PS2 tách nước 11, PS2 tách nước 14, PS2 tách nước 15, PS2 tách nước 16, PS2 tách nước 18, PS2 tách nước 19, PS2 tách nước 20 và PS2 tách nước 21, đường cong thể hiện không có nhiệt độ chuyển pha thủy tinh lên đến 200 °C.

Fig. 12 thể hiện thành phần của các khối kiến tạo lignin theo tỷ lệ phần trăm, như được xác định bằng Py-GC/MS. Hàm lượng của các khối kiến tạo S theo phần trăm tăng lên do quá trình làm ổn định hạt ở bước b) sau khi kết tủa. Điều này có thể là do sự đưa vào nhóm hydroxymetyl là kết quả của quá trình cải biến, và do các cầu nối metylen mới được tạo thành giữa các hợp chất thơm là kết quả của quá trình làm ổn định.

Fig. 13 thể hiện số đo của phân bố cỡ hạt PSD của PS2 tách nước 8 ($d_{50} = 2,1 \mu\text{m}$), PS2 tách nước 9 ($d_{50} = 1,9 \mu\text{m}$), PS2 tách nước 10 ($d_{50} = 1,7 \mu\text{m}$), PS2 tách nước 11 ($d_{50} = 1,7 \mu\text{m}$), PS2 tách nước 12 ($d_{50} = 135,2 \mu\text{m}$).

Fig. 14 thể hiện số đo của phân bố cỡ hạt PSD của PS2 tách nước 17 ($d_{50} = 125,2 \mu\text{m}$) và PS2 tách nước 15 ($d_{50} = 2,4 \mu\text{m}$).

Fig. 15 thể hiện số đo của phân bố cỡ hạt PSD của PS2 tách nước 19 ($d_{50} = 27,1 \mu\text{m}$) và PS2 tách nước 20 ($d_{50} = 2,4 \mu\text{m}$).

Số đo của cỡ hạt chỉ ra rằng phân bố cỡ hạt (PSD) có thể được điều chỉnh nhờ nhiệt độ trong quá trình làm ổn định. Mẫu PS2 tách nước 12, mà không làm ổn định hạt ở bước b) sau khi kết tủa, đóng vai trò làm mẫu tham chiếu và thể hiện độ hòa tan

cao hơn trong kiểm cũng như diện tích bề mặt thấp hơn. Bằng cách ủ các hạt ở bước b) sau khi kết tủa, các hạt mịn hơn đáng kể với diện tích bề mặt lớn và độ hòa tan thấp hơn được tạo thành. Theo cách tương tự, các mẫu PS2 tách nước 17 và PS2 tách nước 15 chỉ ra rằng các điều kiện làm khô dịu nhẹ ở áp suất giảm có thể dẫn đến kết quả tương tự.

Ngoài ra, các mẫu PS2 tách nước 19 và PS2 tách nước 20 chỉ ra rằng bằng cách gia tăng nhiệt độ trong quá trình làm khô, theo nghĩa tách nước, độ hòa tan trong kiểm có thể được điều chỉnh.

Fig. 16 thể hiện số đo của phân bố cỡ hạt PSD của PS2 tách nước 6 ($d_{50} = 6,5 \mu\text{m}$).

Phép đo cỡ hạt chỉ ra rằng phân bố cỡ hạt có lợi có thể đạt được ngay cả khi sử dụng tác nhân kết tủa nồng độ cao hơn. Mẫu này được phân biệt bởi độ hòa tan thấp trong kiểm và etanol.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Phương pháp sản xuất lignin ở dạng hạt từ chất lỏng chứa nguyên liệu thô chứa lignin, trong đó lignin ít nhất được hòa tan một phần trong chất lỏng, trong đó phương pháp này bao gồm các bước sau:

- a) cho lignin đã được hòa tan trong chất lỏng phản ứng với ít nhất một tác nhân liên kết ngang trong chất lỏng ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 50 °C đến 180 °C để thu được lignin được cải biến được hòa tan trong chất lỏng,
- b) kết tủa lignin cải biến được hòa tan thu được ở bước a) bằng cách trộn chất lỏng với tác nhân kết tủa ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 0 °C đến dưới 150 °C với sự tạo thành các hạt lignin trong chất lỏng, và
- c) tách chất lỏng ra khỏi các hạt lignin được tạo ra ở bước b),

trong đó

ở bước b) chất lỏng được trộn với tác nhân kết tủa được xử lý nhiệt sau khi kết tủa ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 60 °C đến 200 °C trong khoảng thời gian 1 phút đến 6 giờ, và/hoặc

trong bước bổ sung d) sau bước c), các hạt lignin được tách từ chất lỏng được xử lý nhiệt ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 60 °C đến 600 °C.

2. Phương pháp theo điểm 1, đặc trưng ở chỗ chất lỏng chứa nguyên liệu thô chứa lignin được chọn từ:

- dung dịch đen từ bước nghiền bột giấy Kraft của sinh khối gỗ hoặc chất rắn được tạo ra từ nó mà được trộn với chất lỏng,
- chất rắn từ quá trình thủy phân sinh khối gỗ nhờ enzym mà được trộn với chất lỏng,
- dung dịch đen từ bước nghiền bột giấy của sinh khối gỗ bằng sulfit (lignosulfonat) hoặc chất rắn được tạo ra từ nó mà được trộn với chất lỏng, hoặc
- chất lỏng từ bước nghiền bột giấy của sinh khối gỗ với dung môi hữu cơ hoặc axit hữu cơ, hoặc chất rắn được tạo ra từ nó mà được trộn với chất lỏng.

3. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, đặc trưng ở chỗ chất lỏng bao gồm hoặc được chọn từ:

- dung dịch nước axit hoặc dung dịch nước kiềm, tốt hơn là natri hydroxit,
- ít nhất một axit carboxylic, tốt hơn là axit formic và/hoặc axit axetic, hoặc
- ít nhất một rượu, tốt hơn là etanol.

4. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, đặc trưng ở chỗ ít nhất một tác nhân liên kết ngang được chọn từ các aldehyt, epoxit, anhydrit axit, polyisoxyanat hoặc polyol, trong đó ít nhất một tác nhân liên kết ngang tốt hơn là được chọn từ các aldehyt, đặc biệt tốt hơn là formaldehyt, furfural hoặc aldehyt đường.

5. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, đặc trưng ở chỗ tác nhân kết tủa được chọn từ ít nhất một axit, tốt hơn là dung dịch nước axit hoặc khí axit, bazơ, tốt hơn là dung dịch nước bazơ, nước, hoặc muối, tốt hơn là dung dịch nước chứa các muối, trong đó tác nhân kết tủa tốt hơn là được chọn từ:

- axit, tốt hơn là dung dịch nước axit, cụ thể là nếu chất lỏng chứa hoặc là dung dịch nước bazơ, tốt hơn là natri hydroxit, hoặc
- nước, cụ thể là nếu chất lỏng chứa hoặc là ít nhất một axit carboxylic, tốt hơn là axit formic và/hoặc axit axetic, hoặc ít nhất là một rượu, tốt hơn là etanol.

6. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, đặc trưng ở chỗ ở bước b) giá trị độ pH của chất lỏng sau khi trộn với tác nhân kết tủa thấp hơn 10, và bước kết tủa tốt hơn là được tiến hành ở giá trị độ pH nằm trong khoảng từ 0,5 đến 9, đặc biệt tốt hơn là từ 1,0 đến 8,5, đặc biệt tốt hơn nữa là từ 1,5 đến 8,0, tốt hơn nữa là từ 2,0 đến 7,5, tốt hơn nữa là từ 2,5 hoặc > 2,5 đến 7,0, tốt hơn nữa là từ > 2,5 hoặc 3,0 đến 6,0, tốt nhất là từ > 2,5 hoặc 3,0 đến < 6,0 hoặc < 5,5.

7. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, đặc trưng ở chỗ ở bước b) phụ gia kết tủa được trộn lẫn ngoài tác nhân kết tủa, và/hoặc ở bước a) tác nhân liên kết ngang được tạo thành *in situ* từ tiền chất của tác nhân liên kết ngang mà được chứa trong chất lỏng.

8. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, đặc trưng ở chỗ hàm lượng chất khô của chất lỏng mà chứa nguyên liệu thô chứa lignin ở bước b), sau khi trộn với tác nhân kết tủa và tùy ý phụ gia kết tủa, ít nhất là 2% khối lượng, đặc biệt tốt hơn là ít nhất 3% khối lượng, đặc biệt tốt hơn nữa là ít nhất 4% khối lượng, trong đó hàm lượng chất khô tốt hơn là < 26% khối lượng, đặc biệt tốt hơn là < 24% khối lượng, đặc biệt tốt hơn nữa là < 20% khối lượng, tương ứng.

9. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, đặc trưng ở chỗ:

phản ứng ở bước a) được tiến hành ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 60 °C đến 130 °C, tốt hơn là 70 °C đến 100 °C, tốt hơn là ở giá trị độ pH của chất lỏng trong khoảng từ 7 đến 14, đặc biệt tốt hơn là từ > 7 đến 14, đặc biệt tốt hơn nữa là từ 8 đến 13,5 và cụ thể là từ 9 đến 13, và/hoặc

việc kết tủa ở bước b) được tiến hành ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 0 °C đến dưới 100 °C, tốt hơn là 0 °C đến dưới 90 °C, tốt hơn nữa là 0 °C đến dưới 80 °C, đặc biệt tốt hơn nữa là từ 0 °C đến dưới 40 °C, cụ thể là từ 10 °C đến dưới 30 °C, nếu việc xử lý nhiệt được tiến hành ở bước bổ sung d), hoặc việc kết tủa ở bước b) được tiến hành ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 90 °C đến 130 °C nếu việc xử lý nhiệt được tiến hành ở bước b), và/hoặc

việc xử lý nhiệt ở bước b) được tiến hành ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 80 °C đến 170 °C, đặc biệt tốt hơn là từ 80 °C hoặc 100 °C đến 160 °C, đặc biệt tốt hơn nữa là từ 80 °C đến dưới 150 °C, tốt hơn nữa là ở 100 °C đến dưới 150 °C, trong đó nhiệt độ tối đa tốt hơn là ít nhất dưới 150 °C nếu bazơ, tốt hơn là dung dịch nước bazơ, được sử dụng làm tác nhân kết tủa, và/hoặc

xử lý nhiệt ở bước bổ sung d) được tiến hành ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 80 °C đến 400 °C, tốt hơn là 80 °C đến 300 °C, tốt hơn nữa là 80 °C đến 240 °C, thậm chí tốt hơn nữa là 90 °C đến 130 °C.

10. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, đặc trưng ở chỗ khoảng thời gian xử lý nhiệt ở bước bổ sung d) của các hạt lignin được tách từ chất lỏng là 1 phút đến 48 giờ, tốt hơn là 1 phút đến 24 giờ, tốt hơn nữa là 10 phút đến 18 giờ hoặc 30 phút đến 12 giờ.

11. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, đặc trưng ở chỗ khoảng thời gian xử lý nhiệt sau khi kết tủa ở bước b) ít nhất là 5 hoặc ít nhất 10 phút, tốt hơn là ít nhất 15 hoặc ít nhất 20 phút, đặc biệt tốt hơn là ít nhất 25 phút hoặc ít nhất 30 phút, hoặc trong khoảng thời gian xử lý nhiệt sau khi kết tủa ở bước b) nằm trong khoảng từ 5 phút đến 5 giờ, tốt hơn là từ 10 phút đến 4,5 giờ, đặc biệt tốt hơn là từ 15 phút đến 4 giờ, đặc biệt tốt hơn nữa là từ 20 phút đến 3,5 giờ, cụ thể là từ 25 hoặc 30 phút đến 3 giờ.

12. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, đặc trưng ở chỗ các hạt lignin được tạo thành trong phương pháp này:

có giá trị d₅₀ của phân bố cỡ hạt tương ứng với trung bình theo thể tích, nhỏ hơn 500 μm , tốt hơn là nhỏ hơn 50 μm , tốt hơn nữa là nhỏ hơn 20 μm , trong đó giá trị d₅₀ của phân bố cỡ hạt tốt hơn là thu được bằng bước nghiền mà được tiến hành sau bước c) hoặc sau bước d), và/hoặc

có diện tích bề mặt STSA nằm trong khoảng từ 10 m²/g đến 180 m²/g, tốt hơn là từ 20 m²/g đến 180 m²/g, tốt hơn nữa là từ 35 m²/g đến 150 m²/g hoặc 180 m²/g, đặc biệt tốt hơn là từ 40 m²/g đến 120 m²/g hoặc 180 m²/g.

13. Các hạt lignin, có thể thu được bằng phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 12, trong đó các hạt lignin:

có giá trị d₅₀ của phân bố cỡ hạt, tương ứng với trung bình theo thể tích, nhỏ hơn 500 μm , tốt hơn là nhỏ hơn 50 μm , tốt hơn nữa là nhỏ hơn 20 μm , và/hoặc

có diện tích bề mặt STSA nằm trong khoảng từ 2 m²/g đến 180 m²/g, tốt hơn là 10 m²/g đến 180 m²/g, tốt hơn là từ 20 m²/g đến 180 m²/g, tốt hơn nữa là từ 35 m²/g đến 150 m²/g hoặc 180 m²/g, đặc biệt tốt hơn là từ 40 m²/g đến 120 m²/g hoặc 180 m²/g, và

trong đó các hạt này có tỷ lệ các hợp chất hòa tan trong môi trường kiềm nhỏ hơn 30%, tốt hơn là nhỏ hơn 25%, đặc biệt tốt hơn là nhỏ hơn 20%, ngoài ra tốt hơn là nhỏ hơn 15%, đặc biệt tốt hơn nữa là nhỏ hơn 10%, tốt hơn nữa là nhỏ hơn 7,5%, cụ thể là nhỏ hơn 5%, tốt nhất là nhỏ hơn 2,5% hoặc nhỏ hơn 1%, so với tổng khối lượng của các

hạt, tương ứng, trong đó môi trường kiềm là dung dịch nước NaOH (0,1 mol/l hoặc 0,2 mol/l).

14. Các hạt lignin theo điểm 13, trong đó các hạt có tỷ lệ hợp chất hữu cơ mà khí có thể được thoát ra từ đó (khí thải), như được xác định bằng phương pháp phân tích giải hấp nhiệt theo VDA 278 (05/2016), nằm ở < 200 µg/g hạt lignin, đặc biệt tốt hơn là ở < 175 µg/g hạt lignin, đặc biệt tốt hơn nữa là ở < 150 µg/g hạt lignin, tốt hơn nữa là ở < 100 µg/g hạt lignin, tốt hơn nữa là ở < 50 µg/g hạt lignin, cụ thể là ở < 25 µg/g hạt lignin.

15. Các hạt lignin theo điểm bất kỳ trong số các điểm 13 và 14, trong đó các hạt này có hàm lượng ^{14}C cao hơn 0,20 Bq/g cacbon, cụ thể là tốt hơn là cao hơn 0,23 Bq/g cacbon, nhưng tốt hơn là thấp hơn 0,45 Bq/g cacbon, tốt hơn nữa là thấp hơn 0,4 Bq/g cacbon, đặc biệt tốt hơn là thấp hơn 0,35 Bq/g cacbon, và/hoặc trong đó các hạt này có hàm lượng cacbon tương ứng với chất khô không chứa tro nằm trong khoảng từ 60% khối lượng đến 80% khối lượng, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 65% khối lượng đến 75% khối lượng.

16. Các hạt lignin mà:

có giá trị d₅₀ của phân bố cỡ hạt, tương ứng với trung bình theo thể tích, nhỏ hơn 500 µm, tốt hơn là nhỏ hơn 50 µm, tốt hơn nữa là nhỏ hơn 20 µm, và/hoặc

có diện tích bề mặt STSA nằm trong khoảng từ 2 m²/g đến 180 m²/g, tốt hơn là 10 m²/g đến 180 m²/g, tốt hơn là từ 20 m²/g đến 180 m²/g, tốt hơn nữa là từ 35 m²/g đến 150 m²/g hoặc 180 m²/g, đặc biệt tốt hơn là từ 40 m²/g đến 120 m²/g hoặc 180 m²/g,

trong đó các hạt có tỷ lệ các hợp chất hòa tan trong môi trường kiềm nhỏ hơn 30%, tốt hơn là nhỏ hơn 25%, đặc biệt tốt hơn là nhỏ hơn 20%, ngoài ra tốt hơn là nhỏ hơn 15%, đặc biệt tốt hơn nữa là nhỏ hơn 10%, tốt hơn nữa là nhỏ hơn 7,5%, cụ thể là nhỏ hơn 5%, tốt nhất là nhỏ hơn 2,5% hoặc nhỏ hơn 1%, so với tổng khối lượng của các hạt, tương ứng, trong đó môi trường kiềm là dung dịch nước NaOH (0,1 mol/l hoặc 0,2 mol/l), và/hoặc các hạt này có tỷ lệ hợp chất hữu cơ mà khí có thể được thoát ra từ đó (khí thải), như được xác định bằng phương pháp phân tích giải hấp nhiệt theo VDA 278 (05/2016), nằm ở < 200 µg/g hạt lignin, đặc biệt tốt hơn là ở < 175 µg/g hạt lignin,

đặc biệt tốt hơn nữa là ở $< 150 \mu\text{g/g}$ hạt lignin, tốt hơn nữa là ở $< 100 \mu\text{g/g}$ hạt lignin, tốt hơn nữa là ở $< 50 \mu\text{g/g}$ hạt lignin, cụ thể là ở $< 25 \mu\text{g/g}$ hạt lignin.

17. Chế phẩm cao su chứa ít nhất một thành phần cao su và ít nhất một thành phần độn, trong đó thành phần độn này chứa các hạt lignin theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 13 đến 16 làm chất độn, trong đó chế phẩm cao su tốt hơn là có thể lưu hóa.

1/13

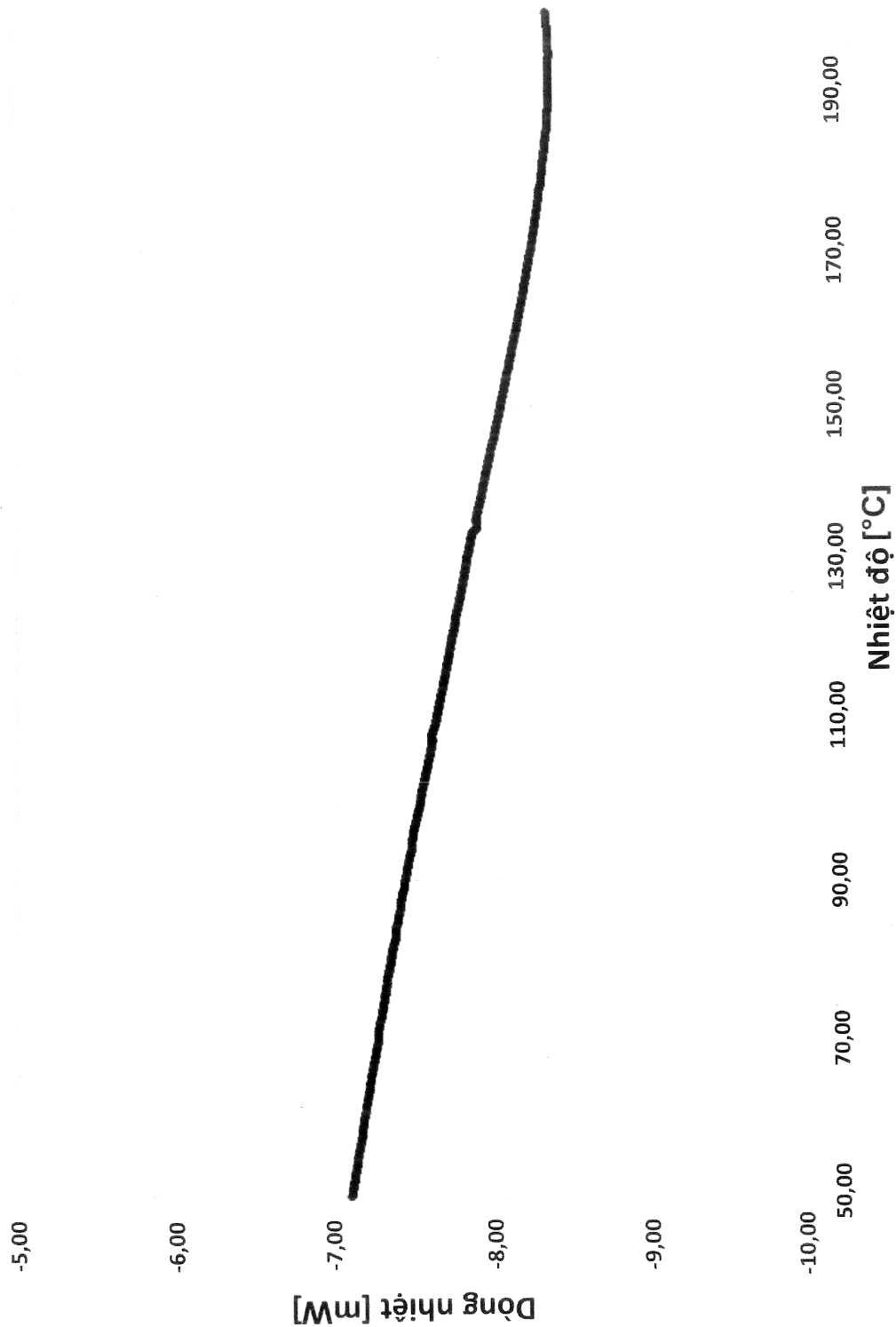


Fig. 1

2/13

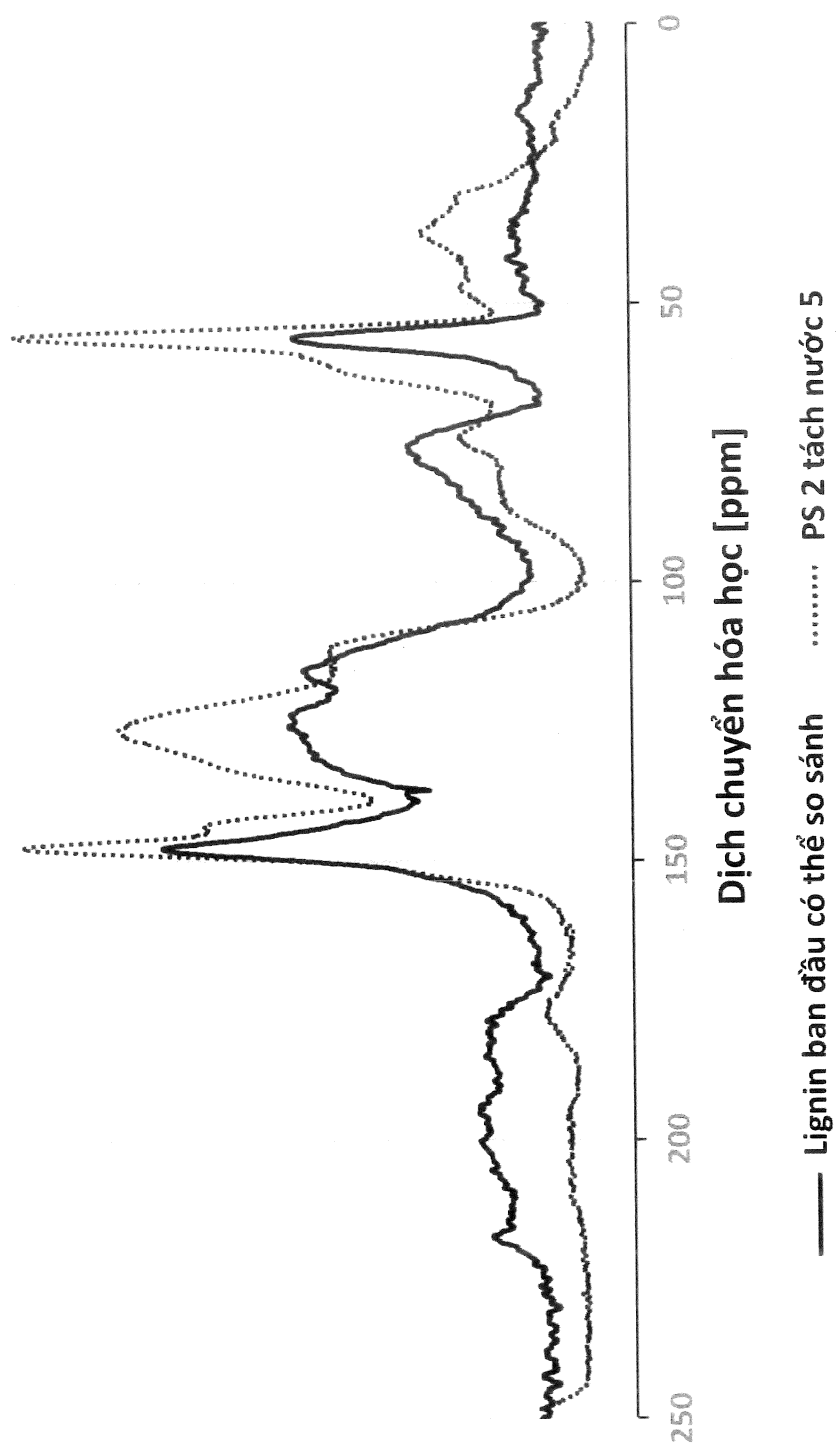


Fig. 2

3/13

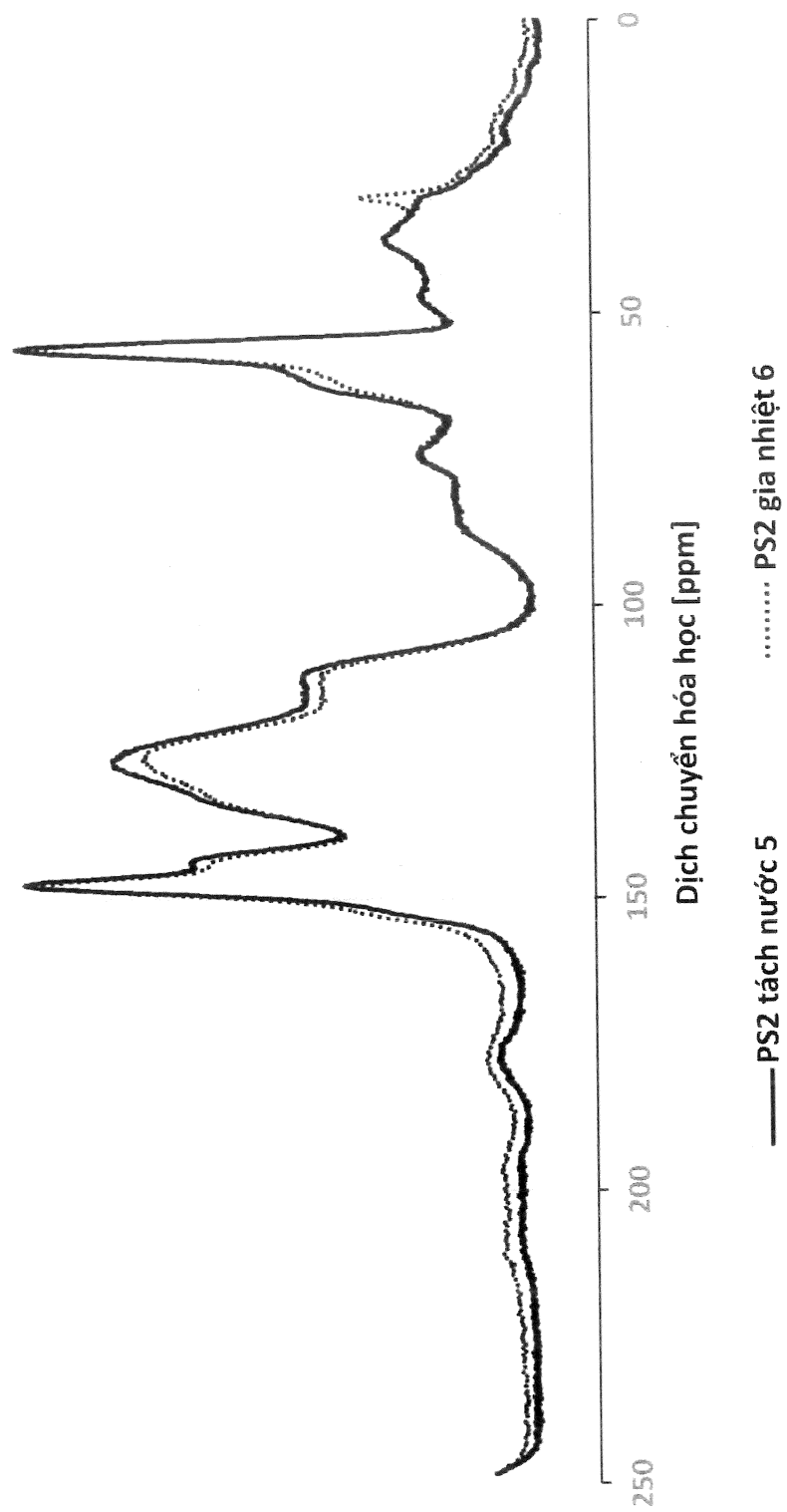


Fig. 3

4/13

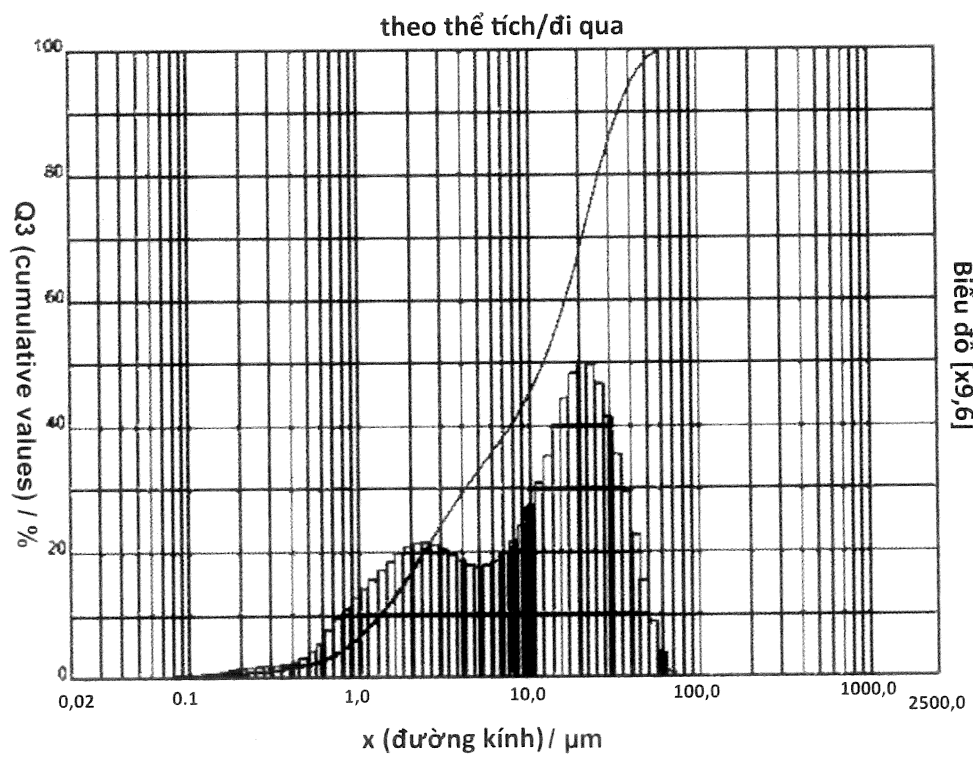
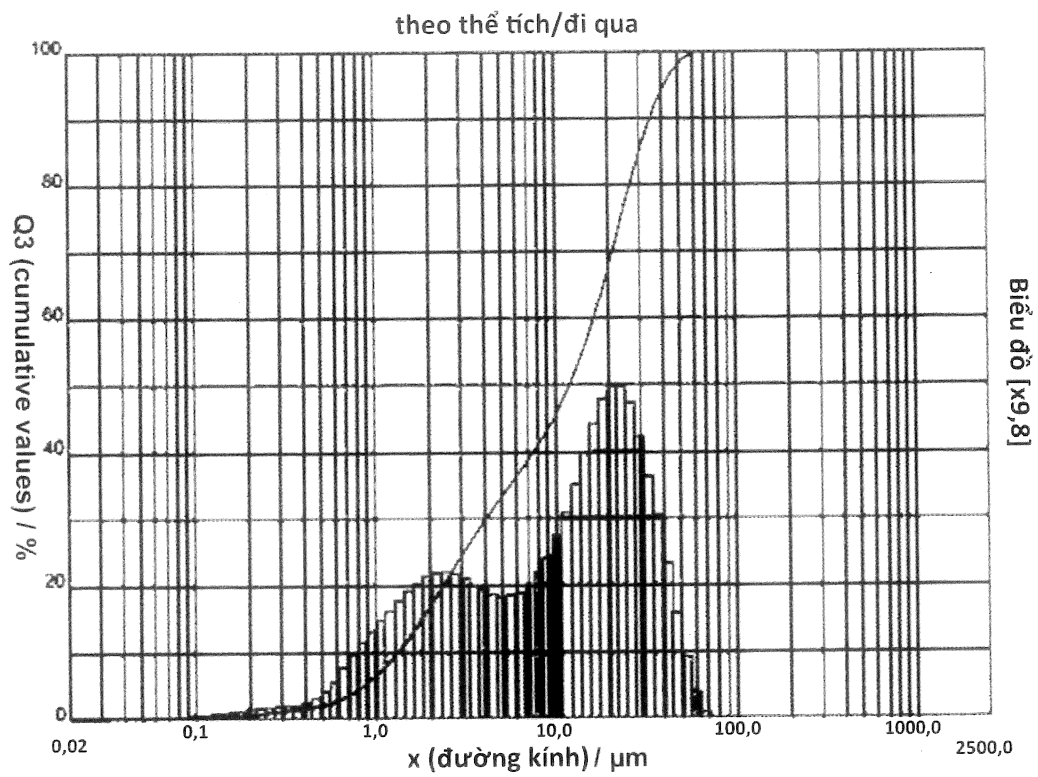
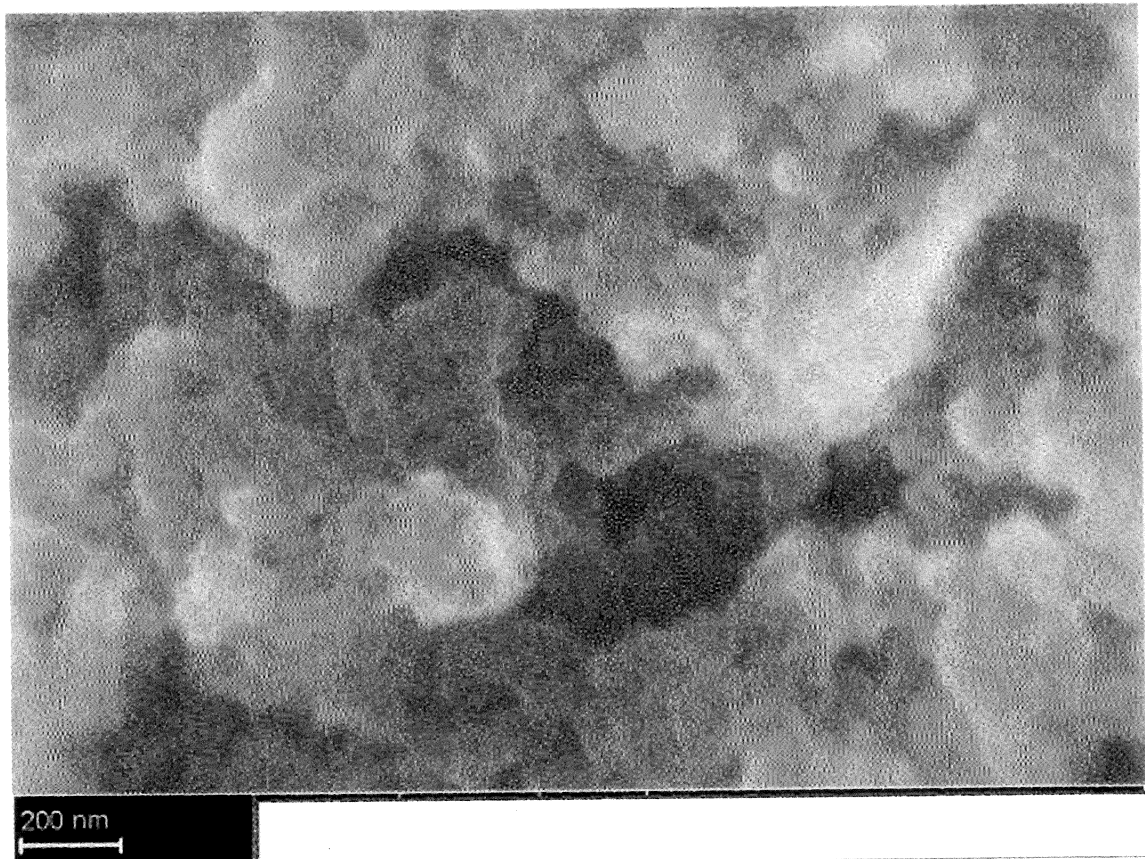


Fig. 4

5/13

**Fig. 5**

6/13

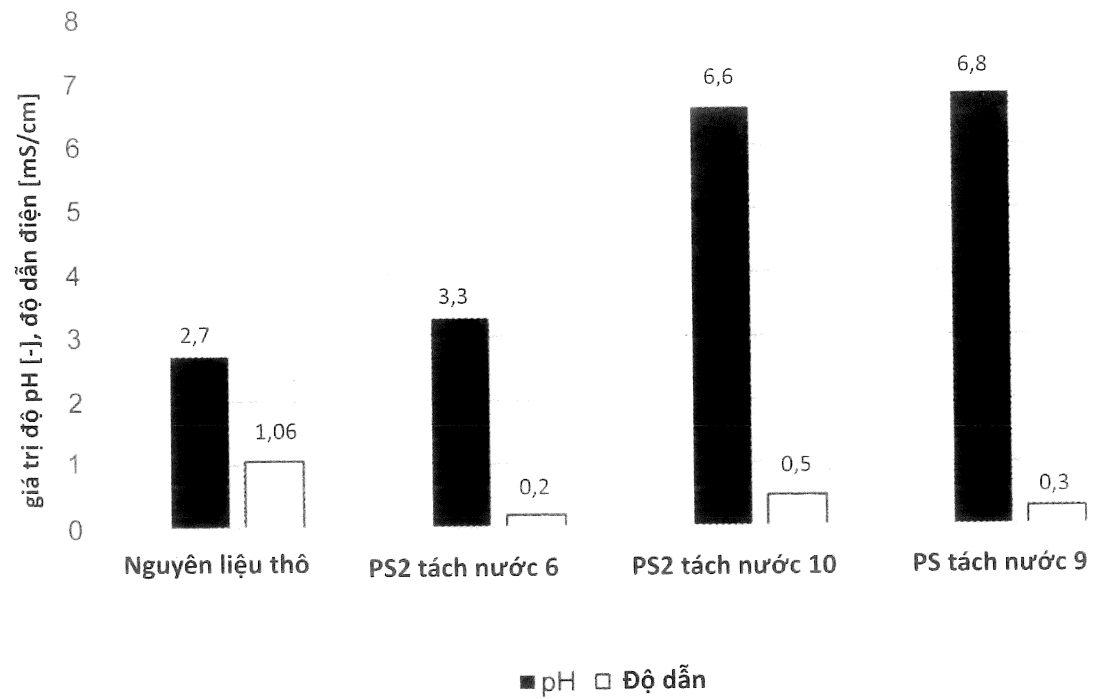


Fig. 6

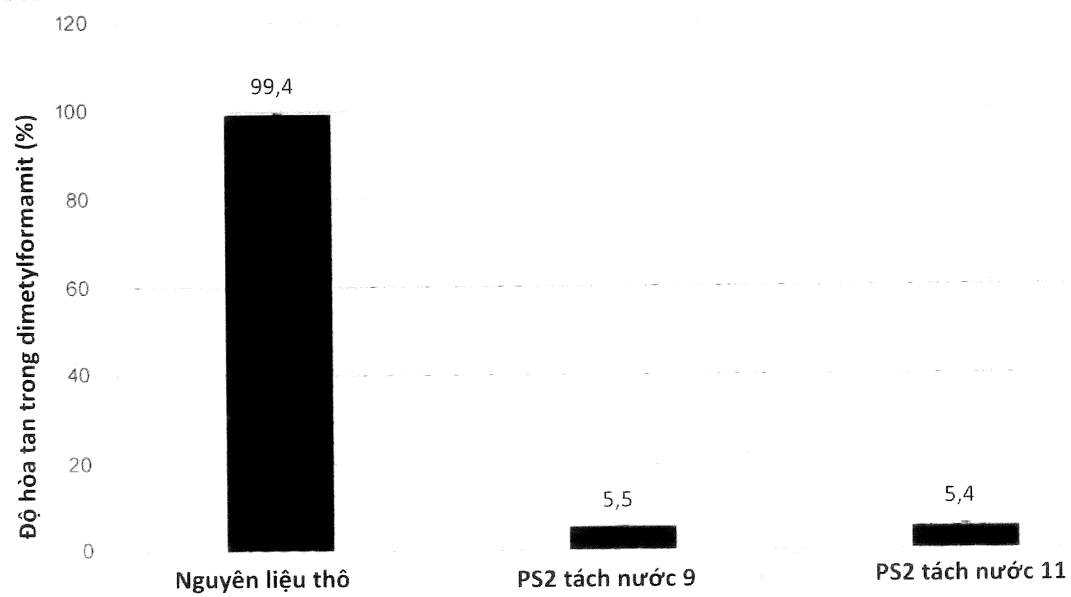


Fig. 7

7/13

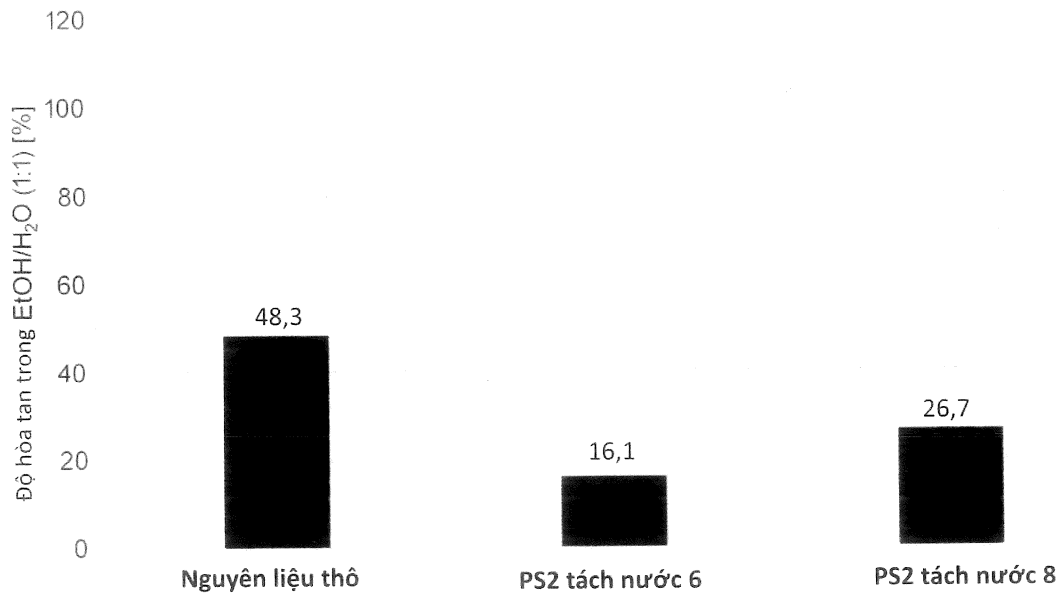


Fig. 8

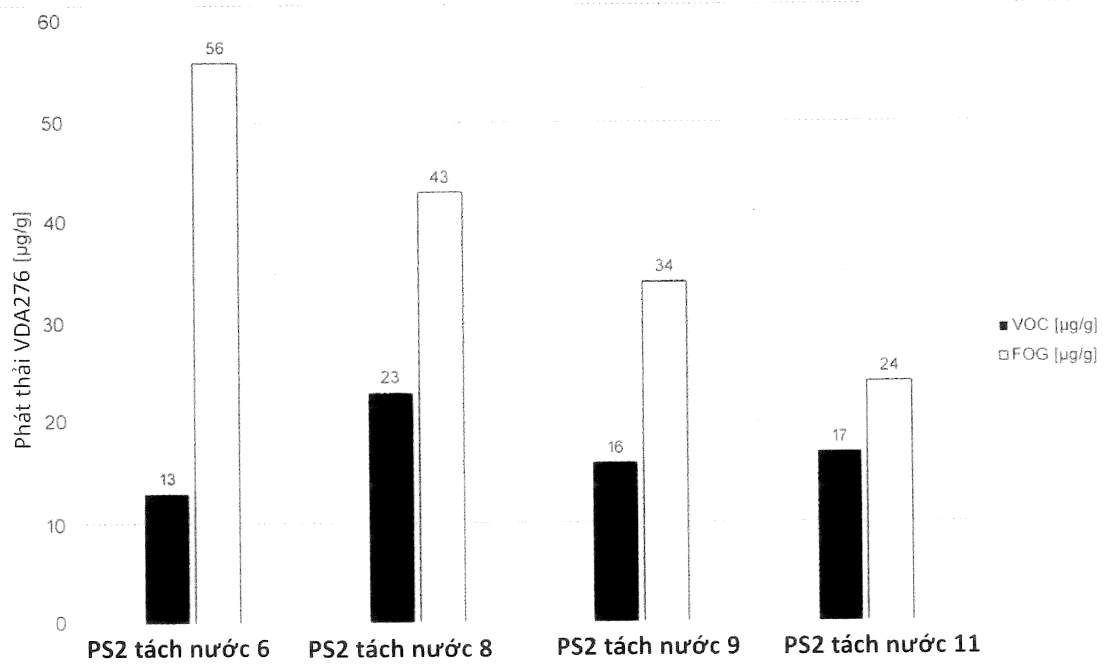


Fig. 9

8/13

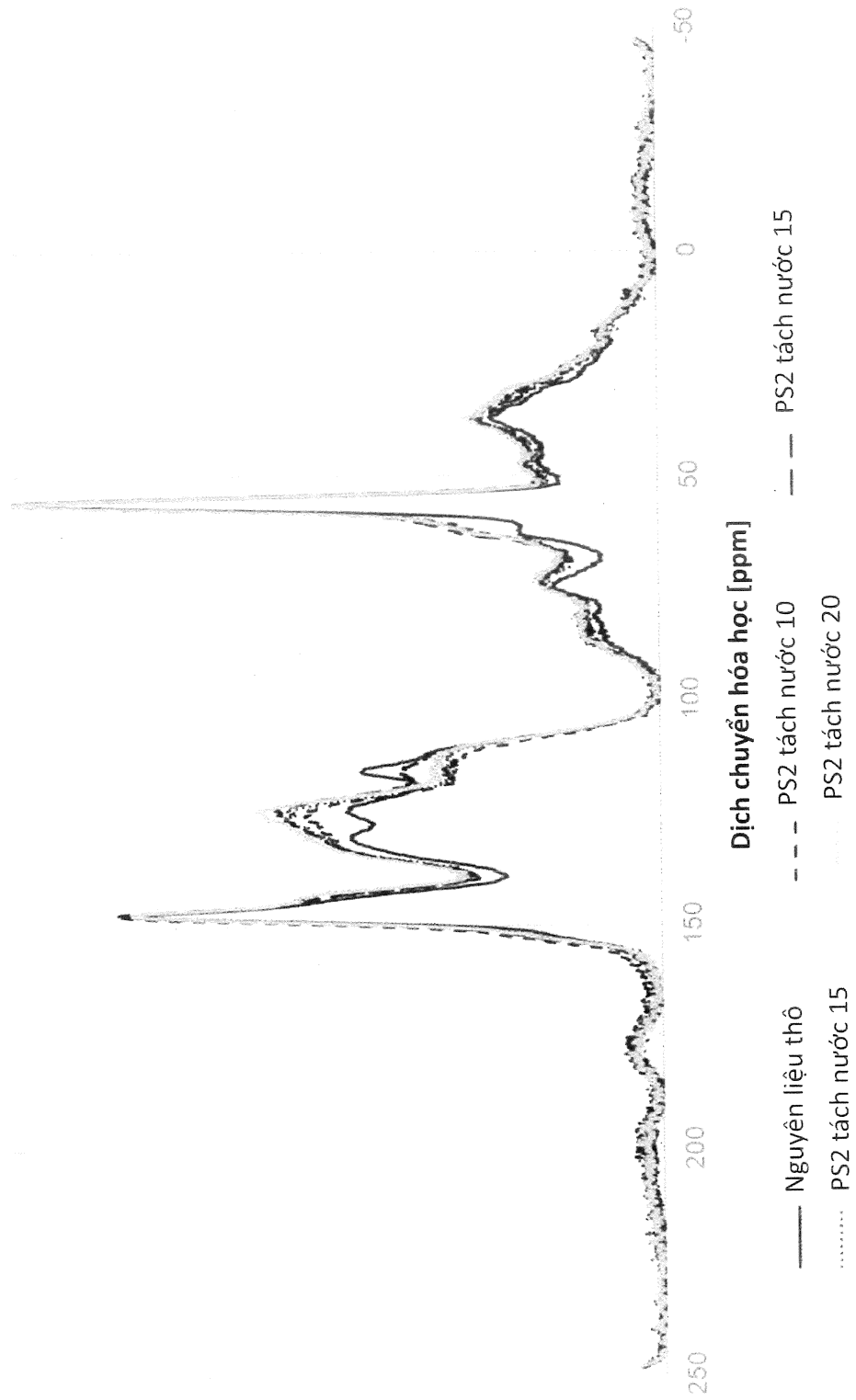
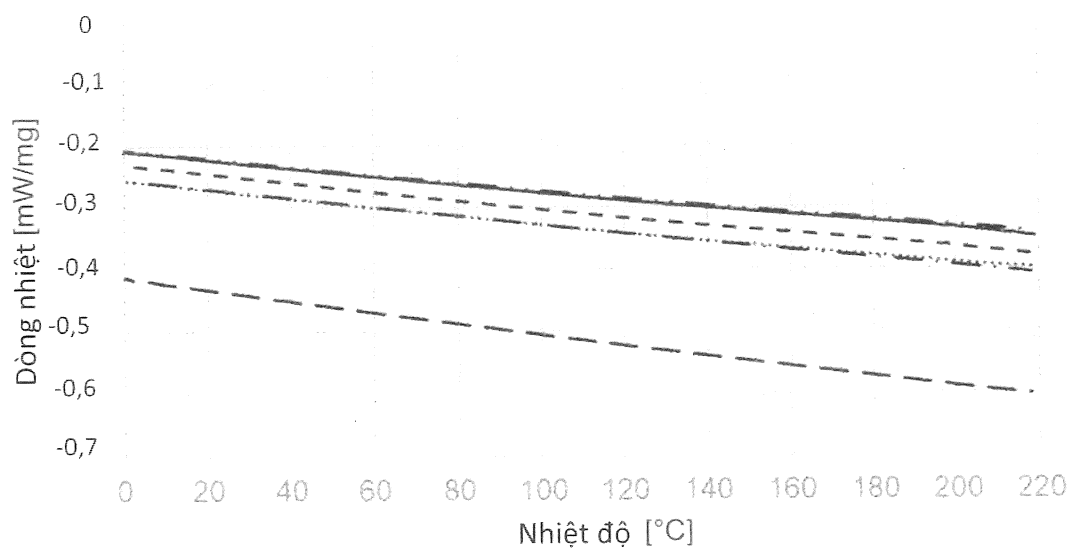
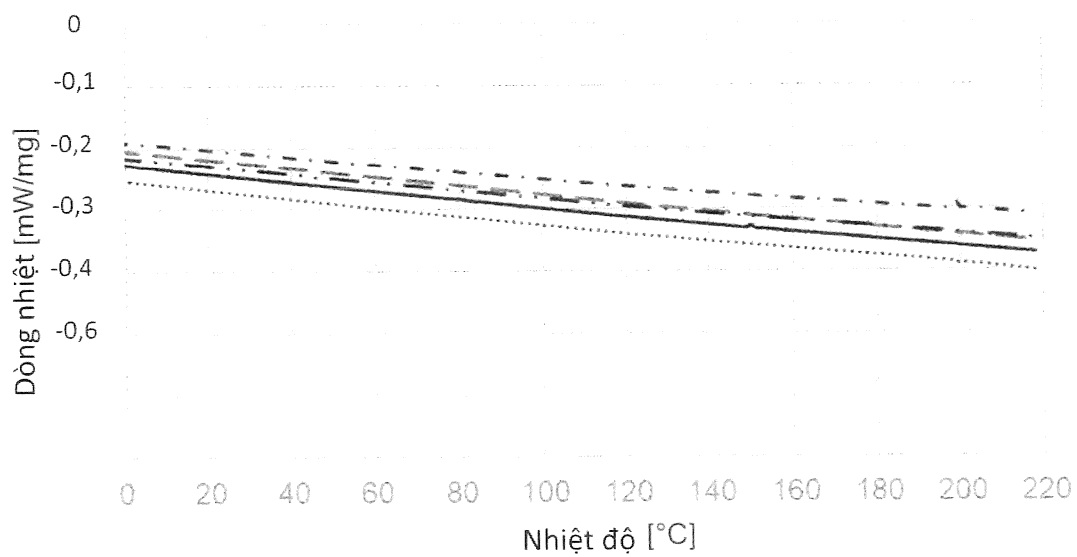


Fig. 10

9/13



— PS2 tách nước 6 PS2 tách nước 10
- - - PS2 tách nước 16 - - - PS2 tách nước 8
- . - PS2 tách nước 9 - . - PS2 tách nước 14



— PS2 tách nước 19 PS2 tách nước 11
- - - PS2 tách nước 21 - - - PS2 tách nước 15
- . - PS2 tách nước 18 - . - PS2 tách nước 20

Fig. 11

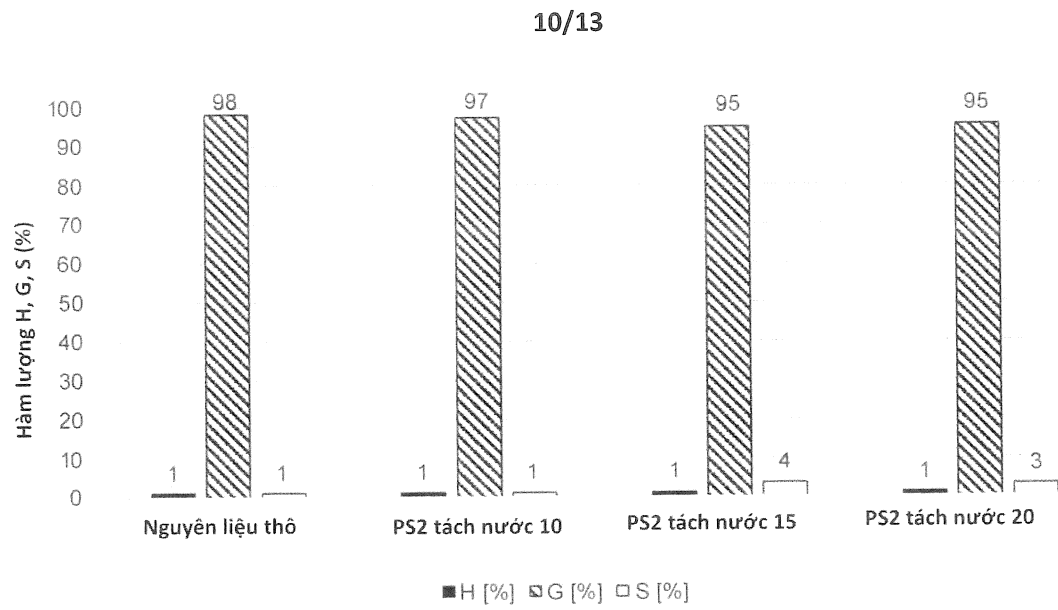


Fig. 12

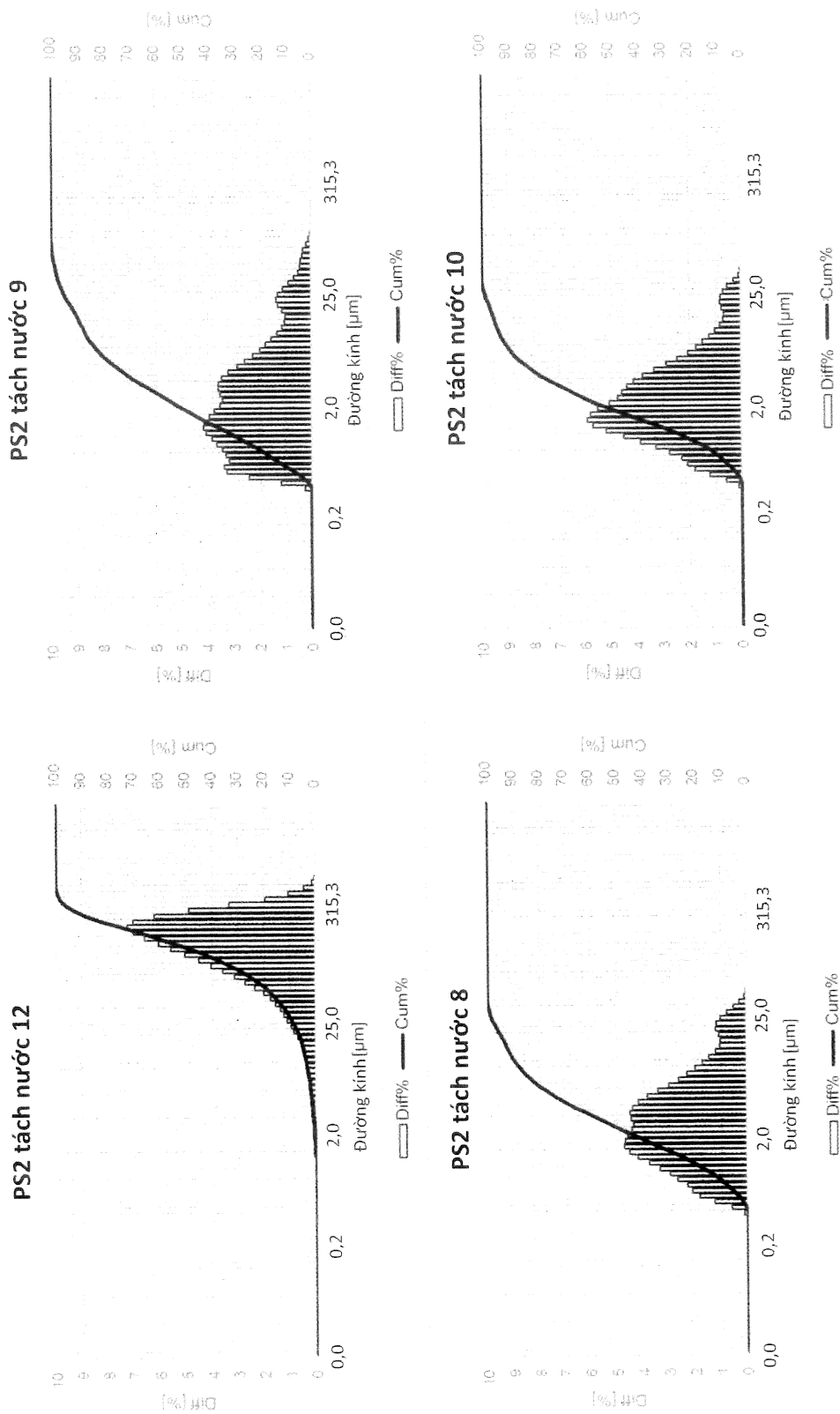


Fig. 13

12/13

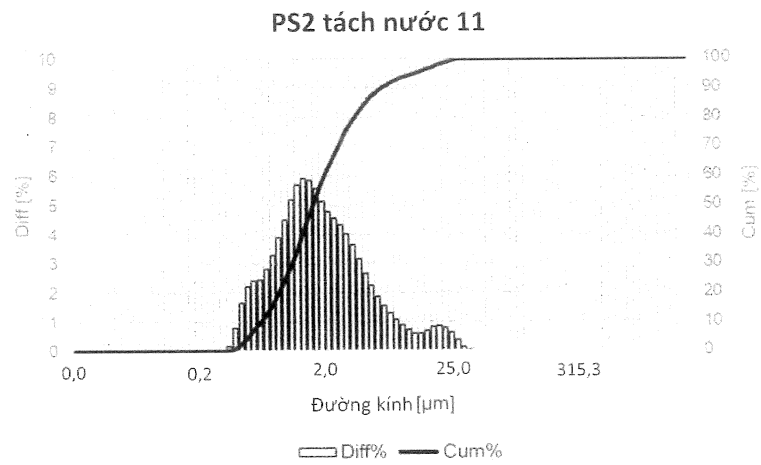


Fig. 13 (Tiếp theo)

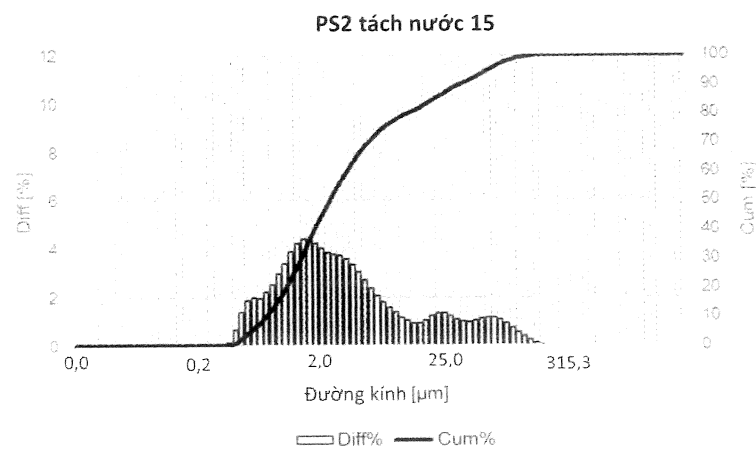
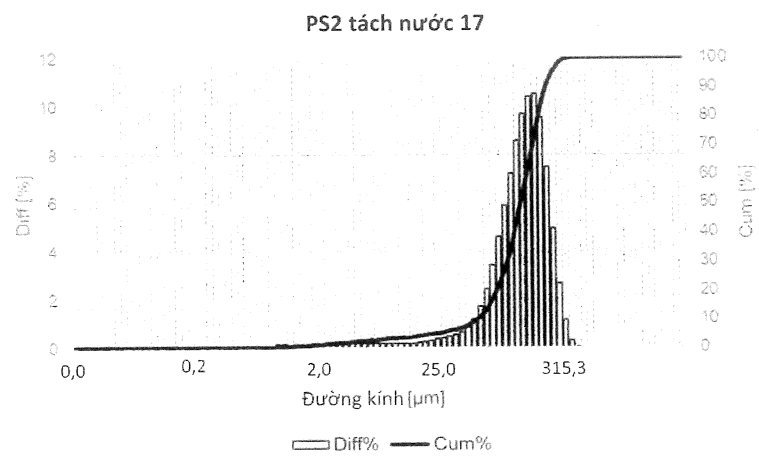


Fig. 14

13/13

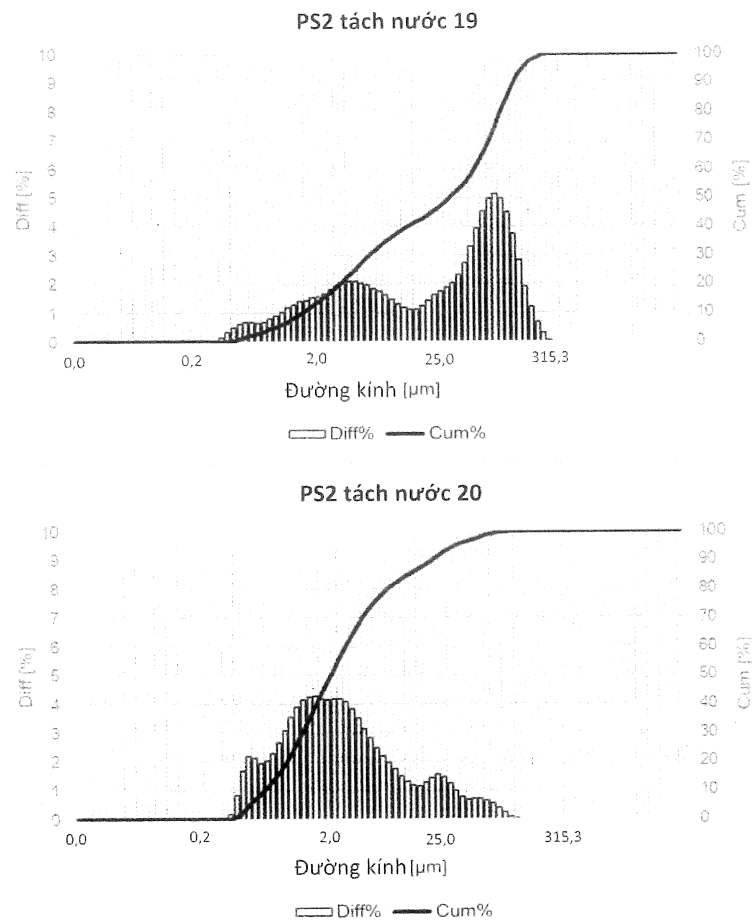


Fig. 15

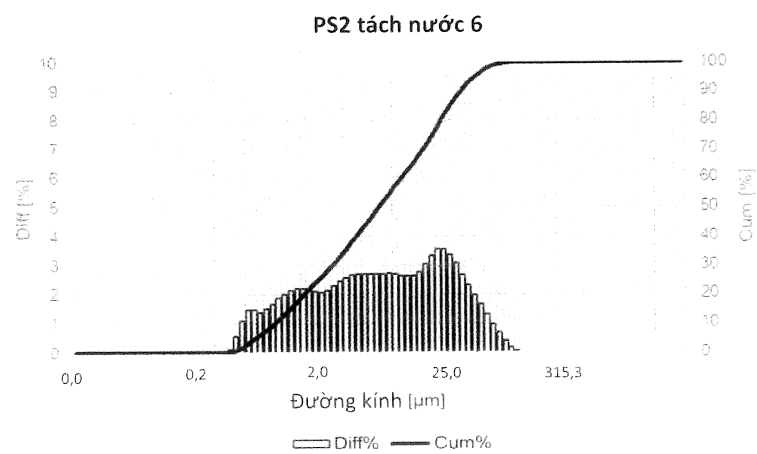


Fig. 16