



**CHALMERS**  
UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

---

# **Påverkan av förhydrolys vid framställning av kemisk massa med varierande delignifieringsgrad**

*Examensarbete inom högskoleingenjörsprogrammet Kemiteknik*

JOSEFINE DAVIDSSON

SIMON PEKKARI

# Påverkan av förhydrolys vid framställning av kemisk massa med varierande delignifieringsgrad

JOSEFINE DAVIDSSON

SIMON PEKKARI

Institutionen för Kemi och kemiteknik  
CHALMERS TEKNISKA HÖGSKOLA

Göteborg, Sverige 2016

Påverkan av förhydrolys vid framställning av kemisk massa med varierande delignifieringsgrad

JOSEFINE DAVIDSSON

SIMON PEKKARI

© JOSEFINE DAVIDSSON, SIMON PEKKARI, 2016

Institutionen för Kemi och kemiteknik

Chalmers tekniska högskola

SE-412 96 Göteborg

Sverige

Tryckeri: Kemi och kemiteknik, Chalmers

Göteborg, Sverige 2016

# **Förord**

Detta examensarbete omfattar 15 högskolepoäng och är en del av Kemiteknik 180hp vid Chalmers tekniska högskola. Studien utfördes på BIM Kemi i Stenkullen.

Vi vill ägna ett stort tack till vår handledare Rickard Svensson för all vägledning och uppmuntran. Vi vill också tacka övrig personal på BIM Kemi för ett varmt välkomnande och en trevlig tid. Ett stort tack även till vår examinator Hans Theliander för intressanta diskussioner och goda råd.

## Sammanfattning

Dagens samhälle är i början av en utvecklingsfas mot att bli mer hållbart och ett stort fokus ligger i dag på att hitta alternativ till de fossila råvarorna som fortfarande används i stor utsträckning. Det har därför uppkommit ett ökat intresse av att extrahera och ta till vara på värdefulla komponenter ifrån ved som exempelvis hemicellulosa. Extraktion av hemicellulosa kan utföras före kokning vid framställning av kemisk massa enligt sulfatmassaprocessen genom en så kallad sur förhydrolys. Denna studie syftade till att undersöka effekten av hydrolysen på kokningsprocessen och den framställda massan.

BIM Kemi i Stenkullen har investerat i en pilotkokare vars ändamål är att simulera kokningsprocessen som tillämpas i sulfatmassaindustrin, dock så saknades driftinstruktioner för denna pilotkokare och studien inleddes genom att på ett metodiskt sätt ta fram driftparametrar för att framställa massa som uppfyllde specifika krav. Studien avgränsades till att endast behandla parametrarna H-faktor och effektivt alkali, samt att den endast tog hänsyn till utdata i form av kappatal, utbyte och restalkali. Råvaran som användes i studien var vedflis av gran.

Då driftparametrar för att nå kappatal med riktvärde 30, 50 och 80 var kända utfördes en sur förhydrolys på råvaran. Vedflisen läts sedan koka med kända driftparametrar och förhydrolysens påverkan på utbyte, restalkali och massakvalitet studerades. Förhydrolysen löste ut hemicellulosa och visade sig ha en märkbar effekt på kokningsprocessen i form av ökad restalkali samt på den framställda massan i form av ökat kappatal och minskat utbyte.

## Summary

Our society is currently in the beginning of a transition into being more sustainable and a major focus is to find alternatives to the current use of fossil raw materials. In this transition an increased interest in extracting valuable components from wood such as hemicelluloses has emerged. Extraction of hemicelluloses can be done prior to cooking in the kraft process by applying a so called acid pre-hydrolysis and the aim of this thesis was to study the effects of the pre-hydrolysis.

BIM Kemi in Stenkullen have invested in a pilot scale digester with the goal to simulate the cooking process applied in the kraft pulp industry. However the digester lacked instructions to operate and the study was started by finding specific parameters in order to obtain pulp of different quality. The study was narrowed down to only consider changes of the parameters H-factor and effective alkali, and only to regard the output data in terms of kappa number, yield and residual alkali. The raw material used in the study was wood chips of spruce.

When operating parameters for the digester to achieve pulp with kappa number 30, 50 and 80 had been established, the study continued with an acid pre-hydrolysis of the wood chips where the purpose was to extract hemicelluloses. The wood chips that have undergone pre-hydrolysis was then allowed to digest under the conditions established in the initial phase of the study. The impact of the pre-hydrolysis on yield and quality of pulp was then measured. The pre-hydrolysis was successful in extracting hemicelluloses and was found to have a noticeable effect on residual alkali and on pulp properties in the shape of increased kappa number and reduced yield.

# Innehållsförteckning

1. Inledning.....	1
1.1 Bakgrund .....	1
1.2 Syfte .....	2
1.3 Avgränsningar .....	2
2.1 Ved .....	3
2.1.1 Vedens struktur .....	3
2.1.2 Cellulosa.....	4
2.1.3 Lignin .....	4
2.1.4 Hemicellulosa.....	5
2.2 Sulfatmassaprocessen.....	7
2.2.1 Kokningsprocessen .....	8
2.2.2 Kokvätskans sammansättning .....	9
2.2.3 Reaktioner i kokningsprocessen.....	10
2.3 Förhydrolys .....	11
2.3.1 Sur förhydrolys .....	11
3. Metod och material.....	13
3.1 Vedflis .....	13
3.2 Förhydrolys .....	13
3.3 Kokvätska.....	14
3.4 Kokning.....	14
3.5 Tvättning .....	16
3.6 Defibrering .....	16
3.7 Torkning.....	17
3.8 Analyser .....	17
3.8.1 Kappatal .....	17
3.8.2 Restalkali.....	17
3.8.3 Kolhydratsanalys.....	17
3.8.4 Utbyte.....	18
4. Resultat och diskussion .....	18
4.1 Referenskok.....	18
4.2 Förhydrolys .....	21
5. Slutsats.....	26
Förslag på fortsatt arbete .....	27
Referenser.....	28

# 1. Inledning

## 1.1 Bakgrund

Vi är idag i början av en omställning mot ett mer hållbart samhälle där förnybar råvara är centralt. Med en ökande befolkning och en konstant minskning av fossil råvara behövs nya tekniker och processer för att tillfredsställa befolkningens behov på ett hållbart sätt.

(Leppänen et al. 2016) Ved är en förnybar råvara som finns i stora mängder och på senare tid har ett stort intresse för att utvinna fler och mer avancerade produkter från ved uppkommit.

(Jedvert 2014)

Ved har länge varit råvara för tillverkning av pappersmassa och den vanligaste processen för tillverkning av massa är idag sulfatmassaprocessen. (Kleppe 1970) I denna process kokas vedflis med vitlut, innehållande de aktiva kokkemikalierna natriumhydroxid och natriumsulfid och pappersmassa erhålls. Målet med processen är att lösa ut lignin för att frilägga cellulosa fibrerna. Den färdiga massan består mestadels av cellulosa men även av lignin och hemicellulosa i varierande mängd som inte har lösts ut under kokningsprocessen. Svartluten som fås efter kokningsprocessen innehåller en hög halt lignin och hemicellulosarester samt resterande kokkemikalier. Kokkemikalierna återvinns för att användas i koket igen och de resterande komponenterna förbränns i den så kallade sodapannan. (Biermann 1996)

En teknik som fått uppmärksamhet under de senaste åren är ett koncept som innebär extraktion av komponenter från biomassa för att framställa värdefulla produkter som exempelvis biobränslen. (Leppänen et al. 2016) Genom att integrera detta koncept i massaindustrin skapas möjlighet att extrahera hemicellulosa från ved innan kokning och därmed kan värdefulla biprodukter erhållas som annars går till spillo. (Mendes 2010)

Denna studie undersöker vilken påverkan extraktionen av hemicellulosa innan kokning har på utbyte och massakvalitet. Studien är utförd på BIM Kemi i Stenkullen.

## **1.2 Syfte**

Studien syftade till att på ett metodiskt sätt finna driftparametrar för att framställa massa med olika egenskaper, samt att utifrån driftparametrarna utföra kok där effekten av sur förhydrolys på kokningsprocessen och den framställda massan kunde studeras.

## **1.3 Avgränsningar**

De driftparametrar som studerades var H-faktor samt effektivt alkali. Sulfiditeten valdes att hållas konstant av hänsyn till den begränsade tiden som studien utfördes på.

Studien har inte tagit hänsyn till andra parametrar än utbyte, kappatal och restalkali.

## 2. Teori

### 2.1 Ved

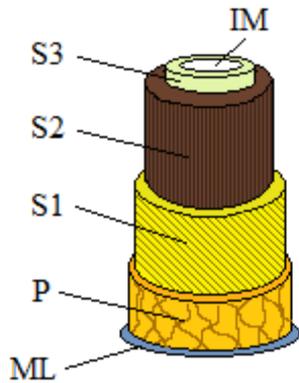
Ved består av cellulosa, lignin, hemicellulosa och små mängder extraktivämnen och oorganiska ämnen. Variation i sammansättningen av de ingående komponenterna ger veden olika egenskaper som hårdhet, vikt och flexibilitet. Det finns ett stort antal olika arter av träd som delas in i två stora grupper, barrträd och lövträd. (Sixta 2006; Sjöström 1993)

Denna studie kommer att fokusera på barrved och mer specifikt granved. Barrved består i snitt av 40-46% cellulosa, 23-30% lignin och 19-26% hemicellulosa och resten extraktiv- och oorganiska ämnen. (Jedvert 2014)

#### 2.1.1 Vedens struktur

Ved är uppbyggt av ordnade celler i både longitudinell och radiell riktning. Barrved består av två typer av celler, 90-95% så kallade trakeider och 5-10% märkestråleceller. Trakeiderna är själva massafibrerna och är orienterade longitudinellt och ger veden sin mekaniska styrka samt transporterar vätska i längdriktningen. Märkestrålecellerna är orienterade radiellt och transporterar likt trakeiderna vätska samt lagrar näringsämnen i veden. (Sixta 2006; Sjöström 1993)

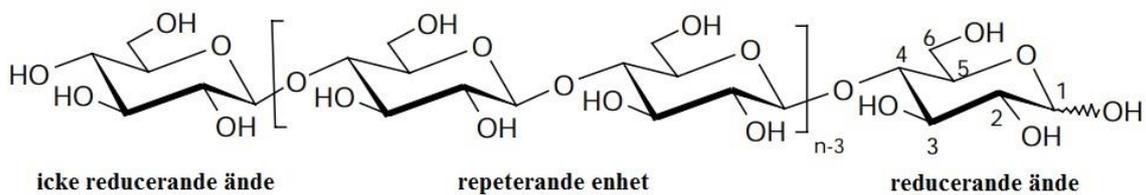
Cellulosa, hemicellulosa och lignin finns lagrat i vedens cellvägg, figur 2.1 illustrerar hur cellväggen är uppbyggd av flera lager; primärväggen (P), sekundärväggarna (S1,S2,S3), mittlamellen (ML) samt det inre membranet (IM). De olika lagren skiljer sig något från varandra i struktur och sammansättning. Mittlamellens uppgift är att binda samman cellerna och består av en hög halt lignin och en del hemicellulosa. (Sixta 2006) Primärväggen består av cellulosa, hemicellulosa och en del pektin och är helt inbäddad i lignin. Sammansättningen i de tre lagren av sekundärväggen är likartade och innehåller cellulosa, hemicellulosa och lignin men S2 upptar den största delen av sekundärväggen och innehåller därmed majoriteten av komponenterna (Sixta 2006; Sjöström 1993)



Figur 2.1: Cellväggens olika lager.

### 2.1.2 Cellulosa

Cellulosa är en linjär homopolymer som är uppbyggd av långa kedjor av cellobios (två d-glukos-enheter) som är ihopkopplade genom  $\beta$ -(1 $\rightarrow$ 4)-glykosidbindningar. Cellulosa är den viktigaste beståndsdel i växternas cellväggar vilket gör den till den vanligaste organiska substansen i naturen. (Biermann 1996; Sixta 2006) Figur 2.2 nedan visar hur cellulosapolymeren är uppbyggd.



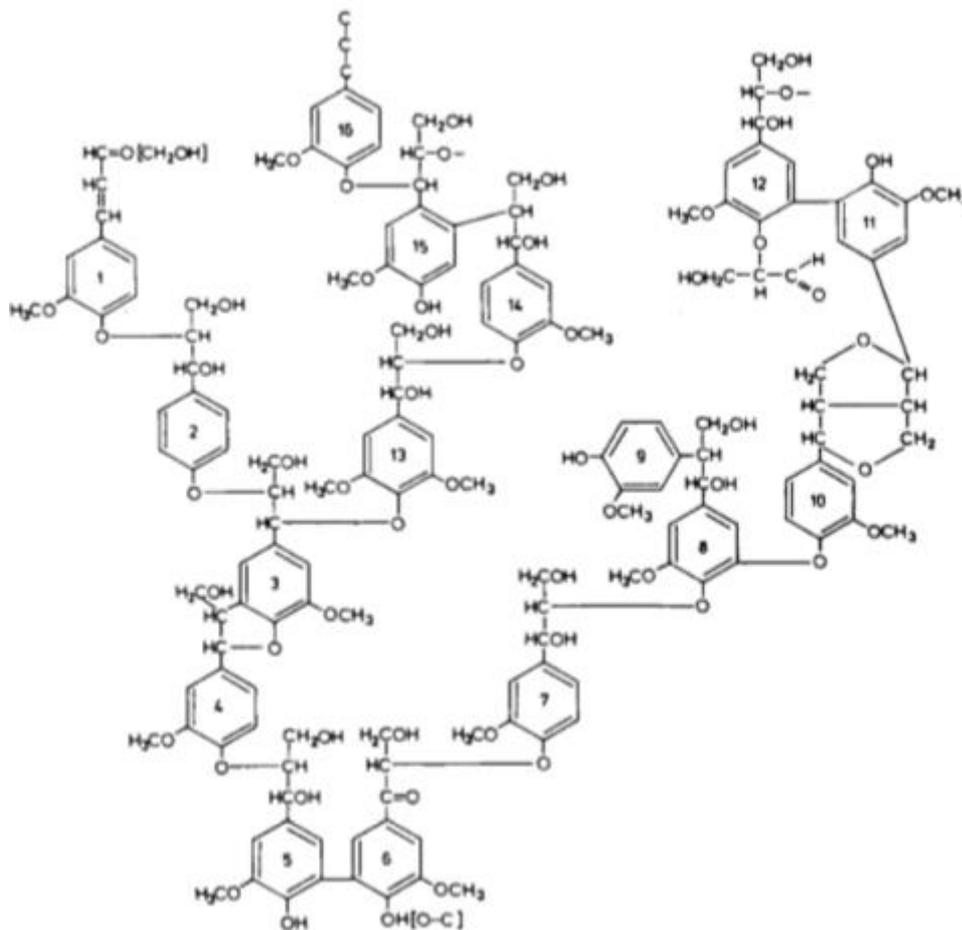
Figur 2.2: Den primära strukturen av cellulosa. (Sixta 2006)

Genom starka vätebindningar mellan hydroxylgrupper och hydrofoba interaktioner formar sig de långa cellulosakedjorna till fibriller som bygger upp fiberlager i cellväggen och ger veden sin styrka och motståndskraft. (Jedvert 2014; Sixta 2006)

### 2.1.3 Lignin

Lignin är en amorf och kraftigt förgrenad polymer som är uppbyggd av enheter bestående av fenylypropan. (Biermann 1996) I ved återfinns lignin framförallt i mittlamellen samt i sekundärväggen och dess främsta uppgift är att fungera som ett bindemedel mellan

cellulosafibrerna då det har möjlighet att bilda kovalenta bindningar till polysackariderna som cellulosa består av. Lignin är en komplex makromolekyl med ett flertal olika bindningstyper mellan dess enheter varvid  $\beta$ -O-4-bindningar utgör ca 45-50% av det totala antalet bindningar som återfinns i barrved. (Chakar et al. 2004) På grund av att lignin har låg löslighet i de flesta lösningsmedel har det varit svårt att exakt bestämma dess struktur. (Sjöström 1993) Följande figur visar den förmodade strukturen hos ett segment av makromolekylen lignin.

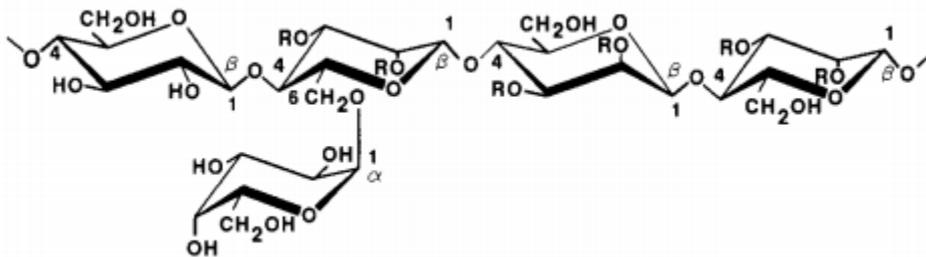


Figur 2.3: Segment hos makromolekylen lignin (Sjöström 1993; Gullichssen et al. 1999)

## 2.1.4 Hemicellulosa

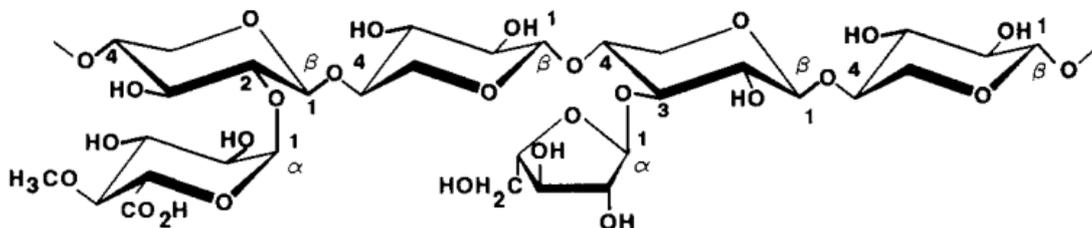
Hemicellulosa är en grupp av amorfa polysackarider som likt cellulosa hittas i vedens cellvägg men till skillnad från cellulosa är hemicellulosa en sampolymer och består av flera olika enheter. Den största delen av hemicellulosan i ved är glukomannan och xylan som består av flera olika monomerer; glukos, mannos, galaktos, xylos och arabinos. (Sixta 2006; Sjöström 1993)

Mängden hemicellulosa i torr ved är ungefär 20-30% och sammansättningen varierar mellan vedslag. I barrved är den huvudsakliga beståndsdel galaktoglukomannan (GGM) som upptar ungefär 20 %. GGM består av en ryggrad uppbyggd av  $\beta$ -(1 $\rightarrow$ 4)-D- mannopyranosyl och  $\beta$ -D-glukopyranosylmonomerer som figur 2.4 nedan visar. Hydroxylgrupperna vid C2 och C3 i kedjan är delvis substituerade med acetylgrupper. Den låga molekylvikten och den relativt enkla strukturen hos GGM gör att den enkelt kan brytas ner av syror. (Sjöström 1993; Timell 1967)



Figur 2.4: Strukturen hos galaktoglukomannan,  $R = \text{CH}_3\text{CO}$  eller  $\text{H}$ . (Sjöström 1993)

Barrved innehåller även 5-10% arabinoglukuronoxylan (AGX), vanligtvis benämnt xylan, som är uppbyggd av  $\beta$ -(1 $\rightarrow$ 4)-D-xylopyranosyl-monomerer och är delvis substituerad med  $\alpha$ -(1 $\rightarrow$ 2)-4-O-metyl-D-glukuronsyra och  $\alpha$ -L-arabinofuranosenheter. Figur 2.5 nedan visar strukturen hos arabinoglukuronoxylan och dess sidogrupper. Arabinoskedjorna hydrolyseras enkelt av syror på grund av sin furanosliknande struktur men strukturen skyddar även xylanet mot alkali-katalyserad nedbrytning. (Sjöström 1993)



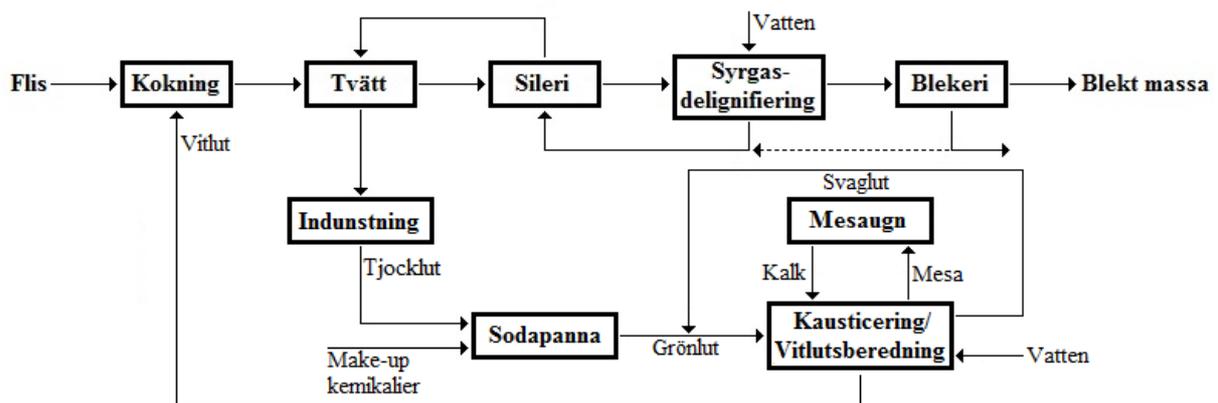
Figur 2.5: Strukturen hos arabinoglukuronoxylan. (Sjöström 1993)

## 2.2 Sulfatmassaprocessen

Upptäckten att delignifiering av ved kan utföras med en blandning av natriumhydroxid och natriumsulfid blev startskottet för det som idag kallas sulfatmassaprocessen. Denna upptäckt gavs patent år 1870 och 1871 till Eaton. Processen var inte till en början möjlig att applicera industriellt, utan det var upptäckten av Dahl år 1879 som gjorde detta möjligt. Han upptäckte att det genom förbränning är möjligt att återvinna kokkemikalierna och detta gjorde det ekonomiskt hållbart att använda sig av sulfatmassaprocessen istället för den tidigare använda sulfatmassaprocessen vid tillverkning av pappersmassa. (Kleppe 1970)

En av anledningarna till att sulfatmassaprocessen blev så framgångsrik är att denna process erhåller en pappersmassa med betydligt bättre styrkeegenskaper än vad som tidigare kunde framställas, detta på grund av att lignin och hemicellulosa bryts ner med hjälp av kokkemikalier. (Biermann 1996)

Övriga fördelar med sulfatmassaprocessen är bland annat att den är applicerbar på alla typer av ved, har en relativt kort kokningsprocess samt att den inte bidrar till lika mycket luftföroreningar som andra processer som används för att framställa pappersmassa. Dock så är den inte så flexibel då den endast kan användas vid specifika pH-värden. (Patt et al. 2005)  
Följande figur visar de olika delarna av ett sulfatmassabruk:



Figur 2.6: De processteg som ingår i ett sulfatmassabruk

### 2.2.1 Kokningsprocessen

Kokarens uppgift är att delignifiera veden till önskad mängd kvarvarande lignin och detta sker industriellt med antingen en kontinuerlig eller satsvis kokare, nu för tiden används främst kontinuerliga kokare. För denna typ av kokare tillförs kokvätska, bestående av vit- och svartlut, samt vedflis i toppen av kokaren som är ett stort tryckkärl som vanligen består av fyra sektioner; värmningssektion, övre kokningssektion, nedre kokningssektion och en mindre tvättsektion. Då vedflisen har kokats till en massa med önskad kvalitet tas den ut i botten av kokaren för vidare behandling. (Patt et al. 2005)

För att enkelt kunna beskriva kvaliteten på pappersmassan som erhålls används bland annat termen kappatal som är en indirekt mätning av mängden lignin i pappersmassan. Kappatal definieras som volymen (i ml) av 0,1 N kaliumpermanganatlösning förbrukad av ett gram ugnstorr pappersmassa i 25°C under 10 minuter. (Gulichssen et al. 1999) Utifrån denna definition kan mängden lignin bestämmas genom följande formel: (Patt et al. 2005)

$$\text{Mängd lignin (\%)} \approx 0,15 \cdot \text{Kappatal} \quad (1)$$

Kappatalet brukar vara det riktvärde man styr mot i kokningsprocessen. (Patt et al. 2005) För att styra kokningsprocessen kan en så kallad H-faktor användas, som är en funktion av koktiden och temperaturen och den är utformad efter antagandet att delignifieringen sker i en enda reaktion, även om så inte är fallet. (Biermann 1996) Den utgår från en n:te ordningens reaktionsförlopp och reaktionshastigheten beräknas utifrån Arrhenius ekvation:

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (2)$$

där  $E_a$  är aktiveringsenergin för reaktionen  
 $T$  är den absoluta temperaturen i Kelvin  
 $R$  är den allmänna gaskonstanten

I denna ekvation är reaktionshastigheten vid 100°C satt som referens och därmed relaterar reaktionshastigheter vid andra temperaturer till denna. Då aktiveringsenergin för delignifieringsreaktionen är satt till 134 kJ/mol ger detta följande uttryck för H-faktorn: (Sjöström 1993)

$$H = \int_0^t e^{43,2 - \frac{16115}{T}} dt \quad (3)$$

H-faktorn är väldigt viktig i processtyrningssammanhang då den enkelt beskriver kokförloppet oavsett vilken koktemperatur eller tid som använts. Dock så tar den inte hänsyn till kokvätskans sammansättning, utan denna antas vara konstant under koket. (Biermann 1996)

### 2.2.2 Kokvätskans sammansättning

Kokvätskan, eller vitluten, som används i sulfatmassaprocessen innehåller NaOH, Na<sub>2</sub>S, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> och Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> varav natriumhydroxid och natriumsulfid är de aktiva kokkemikalierna, övriga kemikalier bildas genom sidoreaktioner på grund av jämvikt. (Patt et al. 2005)

Vitlutens egenskaper kan beskrivas i ett flertal olika parametrar som beskrivs i följande ekvationer. Följande samband används för att definiera vitluten och beräknas i natriumekvivalenter uttryckta i NaOH eller Na<sub>2</sub>O:

$$\text{Titrerbar alkali} = NaOH + Na_2S + Na_2CO_3$$

$$\text{Aktiv alkali} = NaOH + Na_2S$$

$$\text{Effektivt alkali} = NaOH + \frac{1}{2} Na_2S$$

$$\text{Sulfiditet, \%} = 100 \cdot \frac{Na_2S}{NaOH + Na_2S}$$

$$\text{Kausticeringsgrad, \%} = 100 \cdot \frac{NaOH}{NaOH + Na_2CO_3}$$

$$\text{Reduktionsgrad, \%} = 100 \cdot \frac{Na_2S}{Na_2S + Na_2SO_4}$$

Dessa parametrar, samt H-faktorn, justeras för att åstadkomma kok som resulterar i en massa med specifika krav på kappatal och utbyte. (Sixta 2006)

Effektivt alkali är ett mått på den mängd alkali i kokvätskan som bryter ner lignin och för pappersmassa tillverkad av barrved krävs oftast ett effektivt alkali på 20-25% av vedvikten

beroende på önskad kvalitet på massan. (Patt et al. 2005) Eftersom kokningsprocessen inte är en selektiv process bryts inte endast lignin ner i koket, utan även cellulosa och hemicellulosa bryts ner till en viss grad. Detta påverkar utbytet, som är förhållandet mellan mängd pappersmassa som fås ut från processen gentemot mängd tillsatt vedflis, på pappersmassan på ett negativt sätt. I sulfatmassaprocessen brukar utbytet ligga på ca 45-55% då 90 % av ligninet har avlägsnats. (Sixta 2006)

Även sulfiditeten hos vitluten är en viktig parameter att ta hänsyn till då den accelererar delignifieringen, på grund av närvaron av starkt nukleofila vätesulfidjoner, utan att accelerera nedbrytningen av cellulosa och hemicellulosa. Normalt används en sulfiditet på 25-40 % vid framställning av pappersmassa från barrved. (Patt et al. 2005)

Efter kokningsprocessen erhålls svartlut, som är en blandning av de olika komponenterna som lösts ut under koket samt av den kvarvarande alkali som inte har reagerat under koket, detta kallas för restalkali. Mängden restalkali är en viktig faktor eftersom att om denna blir för låg, innebär det att pH-värdet har sjunkit för lågt under kokningsprocessen (Sixta 2006) och det kan då uppstå problem med så kallad ligninkondensation. Mängden restalkali ligger normalt mellan 5-15 g/l. (Gullichssen et al. 1999) Ligninkondensation innebär att det har bildats kovalenta bindningar mellan kolatomerna i ligninets enheter och detta sker vanligtvis i slutfasen av kokningsprocessen då strukturen hos återstående lignin gynnar bildandet av dessa bindningar. Dessa bindningar är väldigt svåra att bryta och utgör således ett hinder för fortsatt delignifiering. (Sixta 2006)

### **2.2.3 Reaktioner i kokningsprocessen**

Kokningsprocessens mål är att med hjälp av de aktiva kokkemikalierna bryta ned lignin som finns i veden samtidigt som att så lite som möjligt av cellulosa och hemicellulosa bryts ner. I sulfatmassaprocessen bryts vissa bindningar i lignin genom att behandla ved vid höga temperaturer, ca 170°C, med kokvätskan som innehåller natriumhydroxid och natriumsulfid. Detta möjliggör för lignin som sitter i cellväggarna att lösas ut och massa med låg halt av lignin kan erhållas. (Sjöström 1993)

Delignifieringen kan delas upp i tre faser; en inledande fas, en bulkfas och en slutfas. Den inledande fasen sker redan vid temperaturer under 140°C och det är väldigt lite av den totala andelen lignin som bryts ner i denna fas. I bulkfasen bryts ca 70-80% av den totala mängden

lignin ner och detta sker vid temperaturer över 140°C, denna fas fortskrider fram tills dess att ca 90 % av allt lignin i veden brutits ned varpå slutfasen tar vid. I denna fas sjunker hastigheten på delignifieringen drastiskt (Gulichssen et al. 1999) samt att selektiviteten i denna fas är låg, vilket kan leda till degradering av kolhydrater om koket får fortsätta. (Chakar et al. 2004)

I kokningsprocessen är det främst två typer av ligninreaktioner som sker, dels nedbrytningen av lignin till mindre enheter och dels kondensationsreaktioner. Nedbrytningen sker genom att lignin bryts ned i mindre fragment och bindningarna som håller samman fenyylpropanenheter bryts och därmed bildas fenoliska grupper. I det höga pH-värdet deprotoneras fenolen och ligninfragmentens löslighet i kokvätskan ökar. Kondensationsreaktionerna är mindre eftertraktade eftersom att de bildar kovalenta bindningar mellan kolatomer, dessa bindningar är stabila i alkali och bryts därför inte ned i koket. (Chakar et al. 2004)

## **2.3 Förhydrolys**

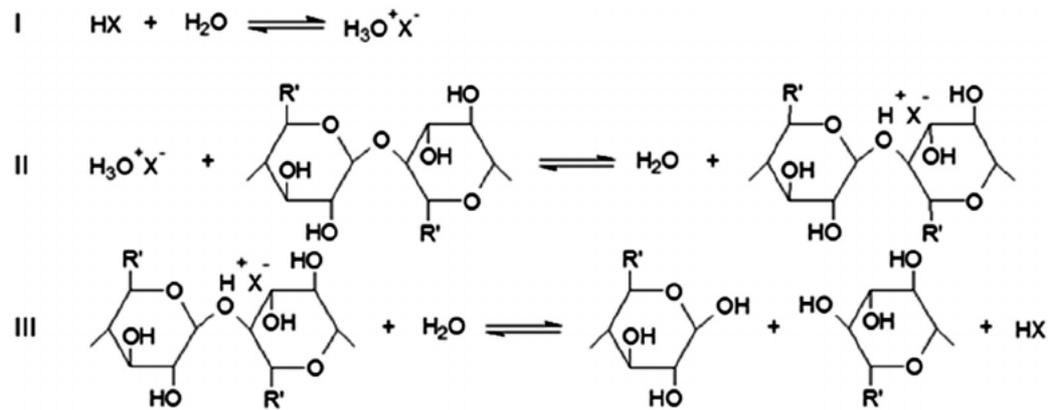
Syftet med förhydrolys är att extrahera hemicellulosa från veden innan kokning. Förhydrolys utförs för att kunna ta vara på hemicellulosa för att tillverka värdefulla biprodukter som exempelvis biobränslen. Förhydrolysen gör det även möjligt att framställa en massa som har en hög halt cellulosa, så kallad dissolvingmassa. (Vena et al. 2014) Vid framställning av kemisk massa löses en stor del hemicellulosa ut tillsammans med lignin i svartluten och bildar en komplex blandning som är svår att separera till ren produkt och brukar därför förbrännas i sodapannan. Eftersom hemicellulosa har ett lägre energiinnehåll än lignin kan det med fördel extraheras och användas i vidare förädling utan att påverka mängden energi som sodapannan producerar märkvärt. (Helmerius et al. 2010)

Skall massan användas till papperstillverkning bör extraktionen av hemicellulosa begränsas eftersom en viss mängd hemicellulosa är nödvändigt för att bibehålla ett bra massautbyte och goda pappersegenskaper. (Vena et al. 2014)

### **2.3.1 Sur förhydrolys**

Det finns olika metoder för att utföra förhydrolys och denna studie fokuserar på sur förhydrolys där vedflis hydrolyseras med svavelsyra. Principen bakom sur förhydrolys är brytning av glykosidbindningar i hemicellulosa genom sur hydrolys. (Grénman et al. 2015)

Vanligtvis används  $\text{H}_2\text{SO}_4$  med koncentration 0,3-0,7 % (% vikt/vikt av ugnstorr ved). Hydrolysen utförs vid temperaturer mellan 100-170°C och hydrolystiden varierar mellan 15-120 minuter. (Frederick et. al. 2008; Kordsachia et al. 2004; Vena et al. 2014) Figur 2.7 nedan visar reaktionsmekanismen för brytning av glykosidbindningar i kolhydrater som sker genom att glykosidbindningar protoneras av syra och sker i tre steg. (Grénman et al. 2015)



Figur 2.7: Den allmänna mekanismen för brytning av glykosidbindningar i kolhydrater genom protonering av syra. (Grénman et al. 2015)

### 3. Metod och material

#### 3.1 Vedflis

Råvaran som användes i studien var vedflis av gran ifrån Södra Cell Värö. Vedflisen torkades vid rumstemperatur med fläkt till en torrhalt av 93-94 % och placerades därefter i tätt förslutna plastpåsar för att bevara torrhalten. Vedflisen sorterades därefter i silar av märket "Haver & Boecker" för att uppnå en storlek mellan 3,15 och 8,0 mm. Flisbitar innehållande kvistar och bark avlägsnades. Figur 3.1 visar de två silarna som användes vid sortering av vedflis.



*Figur 3.1: Silar som använts för sortering av vedflis till studien*

#### 3.2 Förhydrolys

Förhydrolys utfördes i en 6 dm<sup>3</sup> tryckkokare av rostfritt stål av märket "Tefal". 500g ugnstorr vedflis kokades med 0,5 och 25 % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (vikt/vikt av ugnstorr ved) och ett vätske:ved-förhållande på 5:1. Temperaturen ökades med 3°C/min upp till 115°C och hölls därefter konstant under 120 minuter. Efter avslutad förhydrolys tvättades vedflisen med 50 dm<sup>3</sup> vatten och placerades i ett vattenbad och lakades i 16-18 timmar med ett kontinuerligt vattenflöde. Efter lakning torkades vedflisen i 24 timmar vid rumstemperatur med fläkt, då en torrhalt på ca 93-94% uppnåts.

### 3.3 Kokvätska

Kokvätskan tillreddes genom att beräkna mängd natriumhydroxid samt natriumsulfid utifrån följande ekvationer:

$$\text{Effektiv alkali} = \text{NaOH} + \frac{1}{2}\text{Na}_2\text{S} \quad (4)$$

$$\text{Sulfiditet, \%} = 100 \cdot \frac{\text{Na}_2\text{S}}{\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{S}} \quad (5)$$

För att uppnå ett optimalt vätske:ved-förhållande på 4:1 under koket beräknades mängden H<sub>2</sub>O som skulle tillsättas i vitluten med hänsyn till torrhalten. Detta gjordes med följande ekvation:

$$m_{\text{H}_2\text{O}} = V \cdot m_{\text{ved}} - m_{\text{ved}} \cdot (1 - \text{TH}_{\text{ved}}) \quad (6)$$

där  $V$  är mängden vätska i förhållande till ved

$m_{\text{ved}}$  är massan av ugnstorr ved i gram

$\text{TH}_{\text{ved}}$  är vedens torrhalt

### 3.4 Kokning

Kokutrustningen som användes illustreras i figur 3.2 och är en satsvis kokare av märket ”Haato” med en volym på 10 dm<sup>3</sup>. Kokaren roterar runt sin axel för att skapa omrörning och är utrustad med elektrisk direktuppvärmning och temperaturreglering. Värmeelementen är monterade i manteln på kokaren och temperaturgivaren är placerad i botten och mäter väsketemperaturen. Effekten på värmeelementen kan regleras via reglage som visas i figur 3.3, reglagen har en relativ skala från 0-14. Två önskade temperaturer kan ställas in på temperaturregleringen där den första temperaturen (T1) avser upp till vilken temperatur effekten på reglage 1 (P1) skall användas och den andra temperaturen (T2) upp till vilken temperatur effekten på reglage 2 (P2) skall användas. Kokaren är även utrustad med en manometer och en säkerhetsventil för att säkerställa att trycket i kokaren inte blir för högt.

Torr vedflis och kokvätska satsades till kokaren och locket förslöts noggrant. Rotation och värmning påbörjades och temperaturen ökades med 2°C/min upp till koktemperatur. Vid uppnådd koktemperatur hölls temperaturen konstant med hjälp av reglersystemet under

bestämd koktid. När koktiden var uppnådd stoppades värmning samt rotation och trycket i kokaren sänktes och kokaren läts svalna. När kokarens temperatur understigit 100°C togs ett svartlutsprov och kokaren öppnades.



Figur 3.2: Kokustrustningen som har använts i studien.



Figur 3.3: En närbild på kontrollpanelen på kokustrustningen där värmeeffekt och temperatur ställs in.

### 3.5 Tvättning

Utrustningen som användes vid tvättning av massan illustreras i figur 3.4. Som figuren visar har kärlet en silduk i botten för att ingen massa ska förloras. Massan avlägsnades från kokaren och placerades i tvättutrustningen, därefter spolades massan med kranvatten tills vätskan som dränerades ut ur botten var klar.



*Figur 3.4: Tvättutrustningen som användes för att tvätta massan ren från svartlut.*

### 3.6 Defibrering

Inför vidare analys slogs massan upp i en defibrör av märket "Lorentzen & Wettre" under fem minuter för att ytterligare frilägga fibrerna och uppnå en homogen massa. Figur 3.5 visar defibrören som användes.



*Figur 3.5: Defibreringsutrustningen*

### **3.7 Torkning**

Efter tvättning och defibrering lades massan ut på torkning. För att få en jämn torrhalt fördelades den jämnt över ett plant underlag och tilläts torka i rumstemperatur tills dess att den nått en torrhalt på ca 93-94 %.

### **3.8 Analyser**

#### **3.8.1 Kappatal**

För att bestämma kappatal på framställd pappersmassa tilläts torr massa reagera med en bestämd mängd kaliumpermanganat under tio minuter. Efter reaktionstiden titrerades lösningen med tiosulfatjoner för att bestämma mängden förbrukad kaliumpermanganat. Den förbrukade mängden kaliumpermanganat står i direkt relation till hur mycket lignin som finns i massan. Mätområdet för analysmetoden är kappatal 5-100. [SCAN-C 1:77]

#### **3.8.2 Restalkali**

Mängden restalkali i svartluten bestämdes genom titrering med saltsyra. [SCAN-N 33:94]

#### **3.8.3 Kolhydratsanalys**

Kolhydratsanalys utfördes på utvald vedflis och massa. Vedflisen maldes i en kvarn av Wiley-typ och därefter hydrolyserades prover av den malda veden och massa med 72 % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Lösningarna sugfiltrerades och det resterande materialet antogs vara Klason lignin och mängden bestämdes gravimetriskt. Filtratet från sugfiltreringen analyserades sedan med HPAEC (High Performance Anion Exchange Chromatography) för att bestämma sammansättningen av kolhydrater. Utrustningen som användes bestod av en Dionex ICS-5000 med CarboPac<sup>TM</sup> Pa1-kolonn och elektrokemisk detektor och eluenterna som användes bestod av NaOH och NaOH + NaAc. Mjukvaran som användes var Chromeleon 7, Version 7.1.0.898.

Utdata från analysen korrigerades med avseende på utbytet från hydrolysen och mängden vattenfira kolhydrater beräknades från sockermonomerer (genom multiplikation med 0,88 för pentoser och 0,90 för hexoser). (Janson 1974)

Mol-förhållandet mellan mannos och glukos kan antas vara 3,5:1 (Meier 1958) och följande ekvationer användes för att beräkna mängden cellulosa, GGM och AGX:

$$Cellulosa = Glukos - \frac{1}{3,5} \cdot Mannos \quad (7)$$

$$GGM = Galaktos + \left(1 + \frac{1}{3,5}\right) \cdot Mannos \quad (8)$$

$$AGX = Xylos + Arabinos \quad (9)$$

### 3.8.4 Utbyte

Utbytet bestämdes gravimetriskt genom att beräkna hur mycket massa som erhöles efter kokningen gentemot satsad torr flis. Försök genomfördes med obehandlad flis samt flis som genomgått förhydrolys, utbytet för obehandlad vedflis beräknades genom mängd torr massa gentemot mängd torr vedflis satsad till kokaren, för vedflis som genomgått förhydrolys beräknades utbytet genom mängd torr massa gentemot mängd torr vedflis satsad till tryckkokaren där förhydrolysen genomfördes. Utbytet kunde beräknas med följande formel:

$$Utbyte (\%) = \frac{m_{massa}}{m_{ved}} \quad (10)$$

där  $m_{massa}$  är mängden ugnstorr massa i gram

$m_{ved}$  är mängden ugnstorr vedflis i gram

## 4. Resultat och diskussion

### 4.1 Referenskok

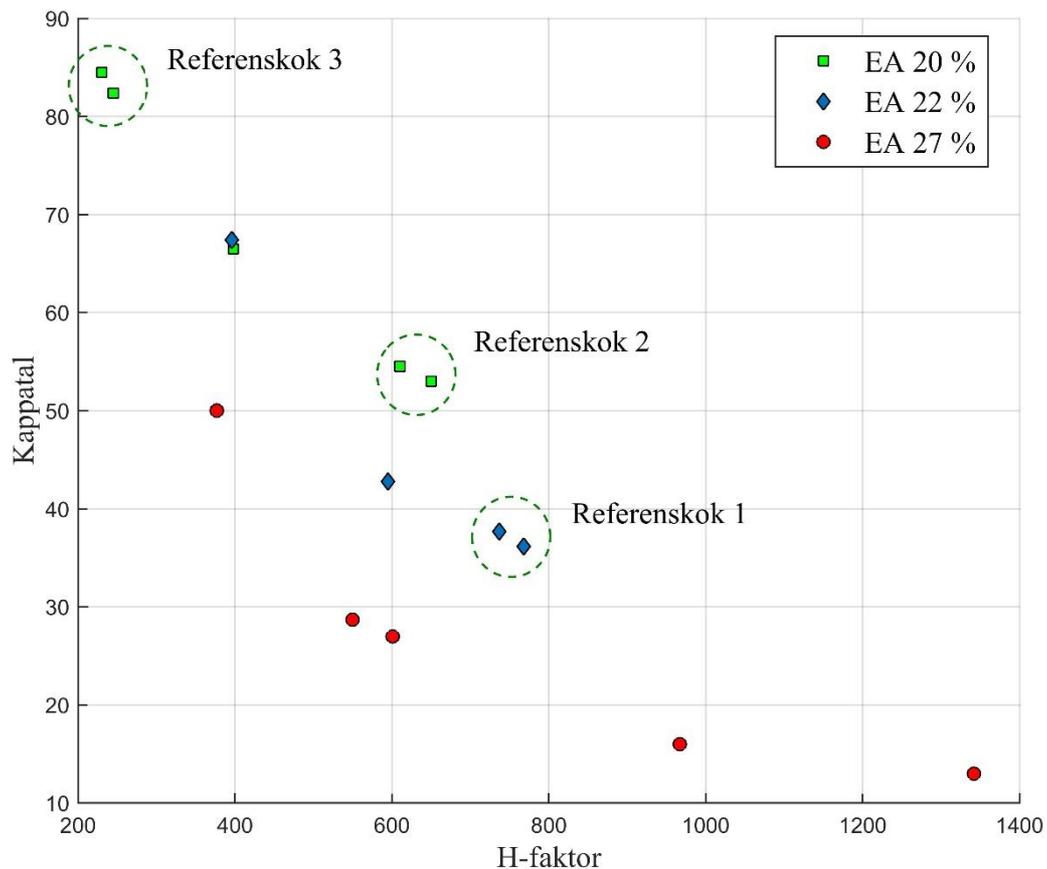
Första delmålet i studien var att finna olika parametrar som skulle användas vid körning av pilotkokaren, parametrarna användes sedan till att utföra kok under samma betingelser fast med vedflis som hade genomgått en förhydrolys för att studera effekten.

De parametrar som varierades i studien var effektivt alkali samt H-faktor, sulfiditeten i vitluten valdes att hållas konstant på 35 %. Anledningen till att sulfiditeten valdes att hållas konstant var framförallt på grund av tidsbegränsningen för studien, vilket innebar att inte

alltför många variationer av parametrar kunde testas. Den hölls därför konstant vid 35 % för att få en liknande sulfiditet som används i sulfatmassabruk.

Till en början utfördes kok med fokus på att ta reda på hur variationer i alkalisatsning och H-faktor påverkade på massans kappatal, därefter gjordes fler variationer av driftparametrarna för att studera inverkan på restalkali och utbyte. Koken finns tabellerade i bilaga 1.

Figur 4.1 nedan illustrerar H-faktorns och alkalisatsningens inverkan på kappatal:



Figur 4.1 Kappatal mot H-faktor vid effektivt alkali 20, 22 och 27 % NaOH av ugnstorr ved. De utvalda referenskokerna är inringade i diagrammet.

Vid testerna användes tre olika styrkor på effektivt alkali; 20, 22 och 27 % (NaOH av ugnstorr ved) och figuren visar att alkalisatsningen har ett stort inflytande på kappatal. Alkalisatsningen valdes med stöd av vad som framgick vid litteraturstudier som utfördes innan försök med kokaren påbörjades, dock ligger 27 % över den satsning som vanligtvis görs industriellt (20-25% för barrved), men det ansågs lämpligt för studien att även testa denna styrka för att kunna studera påverkan på massan. Från figuren kan det även observeras att H-

faktorn och alkalisatsningen kan varieras i förhållande till varandra men ändå resultera i samma kappatal, exempelvis så ger en H-faktor på 400 tillsammans med en alkalisatsning på 27 % samma kappatal som en H-faktor på 650 tillsammans med en alkalisatsning på 20 %.

H-faktorerna som testades valdes till att börja med från fabriksdata som tillhandahölls av BIM för att studien skulle kunna påbörjas med rimliga startvärden. Efter att värdena testats justerades H-faktor och alkalisatsning för att på så sätt försöka träffa de riktvärden på kappatal som var uppsatta som mål för studien.

Utifrån tester med varierande parametrar togs tre olika typer av kok fram med kokbetingelser som gav massa med kappatal 30, 50 och 80 som riktvärden och för att säkerställa att koken var reproducerbara utfördes ytterligare ett försök med samma kokbetingelser för att verifiera att samma resultat uppnåddes. Koken kom sedan att användas som referens vid undersökningen om hur förhydrolys av vedflisen innan koket påverkar massans egenskaper. Referenskokens kokbetingelser listas i tabell 4.1 nedan.

*Tabell 4.1: Kokparametrar för referenskok.*

<b>Referenskok</b>	<b>Kappatal riktvärde</b>	<b>Sulfiditet (%)</b>	<b>EA (% NaOH)</b>	<b>Koktemp. (°C)</b>	<b>Koktid (min)</b>	<b>H-faktor riktvärde</b>
<b>1</b>	30	35	22	160	100	750
<b>2</b>	50	35	20	160	80	650
<b>3</b>	80	35	20	150	60	260

Samtliga kok genomfördes med en temperaturökning på 2°C/min och koktemperaturen vid de olika koken var antingen 150 eller 160°C. Detta gjorde att alla kok fick liknande temperaturprofiler och temperaturprofilerna för referenskok 1, 2 och 3 illustreras i bilaga 2. Värt att nämna är att H-faktorer angivna i tabell 4.1 endast ger ett riktvärde, detta på grund av att det vid avslutat kok tillkom en H-faktor på 30-100 beroende på vilken koktemperatur som tillämpades samt hur lång tid som behövdes för att släppa på trycket i kokaren.

## 4.2 Förhydrolys

Utifrån de kokbetingelser som ges av tabell 4.1 ovan konstruerades en försöksserie som innefattade tre kok motsvarande referenskok 1, 2 och 3, referenskokerna betecknas R1, R2 och R3. De tre koken i försöksserien betecknas som kok FH1.1, FH1.2 och FH1.3. Försöksserien utfördes med vedflis som förbehandlats med  $H_2SO_4$  med en styrka på 25 % (vikt/vikt av ugnstorr ved). Försöken resulterade i tre olika massor som vid visuell inspektion skiljde sig väldigt mycket från referenskokerna, de innehöll en stor andel rejekt och var väldigt svårbearbetade vid tvättning och defibrering. Analys av massorna gav kappatal som skiljde sig markant från referenskokerna och hamnade utanför mätområdet för analysen. Figur 4.2 visar den visuella skillnaden mellan massorna från FH 1.1 och R1.



*Figur 4.2: Massa från R1 (vänster) samt FH1.1 (höger)*

Som figur 4.2 visar var det stor skillnad på massan från R1 jämfört med massan från FH1.1, liknande skillnader observerades hos samtliga kok i försöksserien.

En möjlig förklaring till att försöksserien uppvisade sådana resultat är att det har skett en kraftig ligninkondensation till följd av att förhydrolysen utfördes med en hög koncentration  $H_2SO_4$ . Vid ligninkondensation fälls lignin ut på fibrerna i veden och hindrar vidare delignifiering i kokningsprocessen vilket kan vara en förklaring till det höga kappatalet.

Eftersom resultaten från försöksserien tyder på att en hög koncentration svavelsyra leder till kraftig ligninkondensation utformades en ny försöksserie innehållande tre kok, FH2.1, FH2.2

samt FH2.3. Koken i denna försöksserie genomgick en förhydrolysis med en lägre koncentration på 0,5 % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (vikt/vikt av ugnstorr ved).

När försöksserien utfördes erhöles tre massor som vid visuell inspektion liknade massorna från referenskoken, vilket illustreras i figur 4.3 där massorna från FH2.1 och R1 visas.



Figur 4.3: Massa från R1 (vänster) jämfört med massa från FH2.1 (höger)

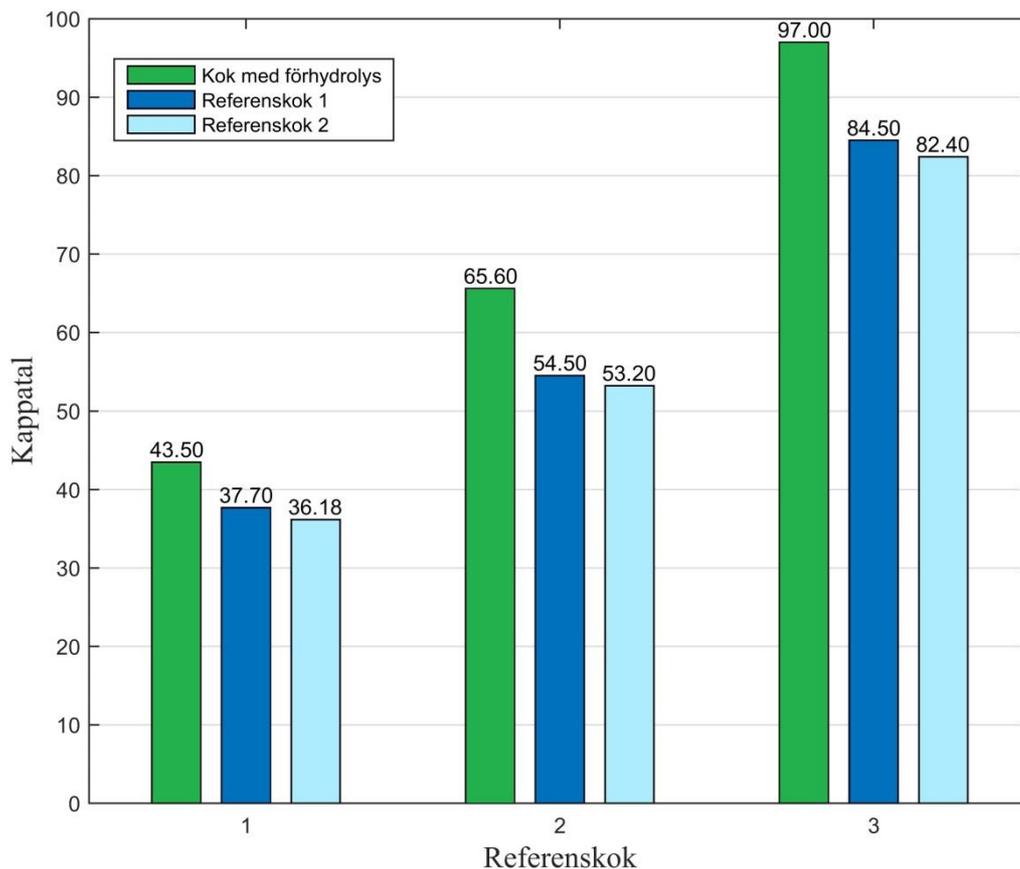
För att undersöka om extraktionen av hemicellulosa under förhydrolysen varit lyckad utfördes en kolhydratsanalys på vedflis och massa. Tabell 4.2 nedan visar sammansättningen i vedflisen före och efter förhydrolysis samt i framställd massa R1 och FH2.1.

Tabell 4.2. Sammansättningen i vedflisen före och efter förhydrolysis samt i framställd massa.

Prov	Cellulosa (%)	GGM (%)	AGX (%)
Vedflis obehandlad	40,0	15,3	5,3
Vedflis förhydrolyserad	46,6	9,3	3,1
Massa R1	68,3	8,1	6,4
Massa FH2.1	81,8	2,5	2,6

Som tabell 4.2 visar har förhydrolysen minskat halten hemicellulosa från 25,6 % till 12,4 % i vedflisen. Det går även att se att mängden hemicellulosa i massan framställd med förhydrolyserad vedflis har en lägre halt hemicellulosa än massan framställd med obehandlad vedflis.

Utdata från försöksserien analyserades även med hänsyn till kappatal, restalkali samt utbyte och jämfördes med motsvarande data från referenskokerna. Resultatet från analyserna visas i tre olika figurer nedan. I figurerna visas tre staplar; den gröna stapeln representerar koken utförda med förhydrolys och de båda blå staplarna representerar referenskokerna varav varje referenskok har utförts två gånger.

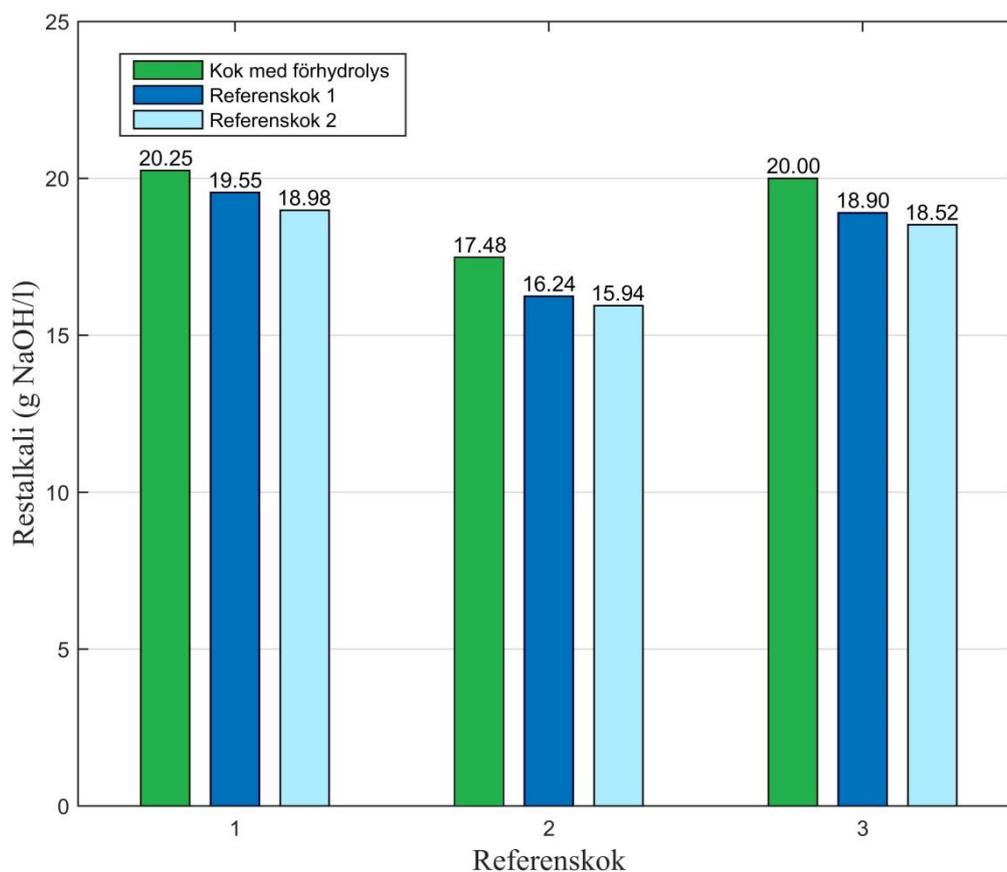


Figur 4.2: Kappatal uppmätta på massa från kok med förhydrolys med 0,5%  $H_2SO_4$  samt referenskok

Figur 4.2 visar resultaten från de olika kappatalsmätningarna som utfördes och de visar tydligt på att kok med förhydrolyserad vedflis har resulterat i ett högre kappatal. En trolig förklaring är att eftersom det under förhydrolysen har lösts ut hemicellulosa så har den färdiga massan också fått en lägre halt hemicellulosa. Som tabell 4.2 visar innehåller massan från FH2.1 5,1 % hemicellulosa och massan från R1 14,5 %. Antas delignifieringshastigheten vara samma vid de båda försöken så resulterar en lägre halt hemicellulosa i den färdiga massan i en procentuellt högre andel lignin i förhållande till mängd massa och därför ett högre kappatal.

Vid jämförelse av den totala procentuella mängden cellulosa och hemicellulosa blir det tydligt att det är ungefär samma totala ligninmängd i både R1 och FH2.1. Det tyder på att delignifieringshastigheten har varit snarlik under de båda koken.

Då resultaten från analys av restalkali för obehandlad jämförs med de för förhydrolyserad vedflis så kan det observeras att det efter samtliga kok med förhydrolyserad vedflis erhöles en högre mängd restalkali. Detta illustreras i figur 4.3.

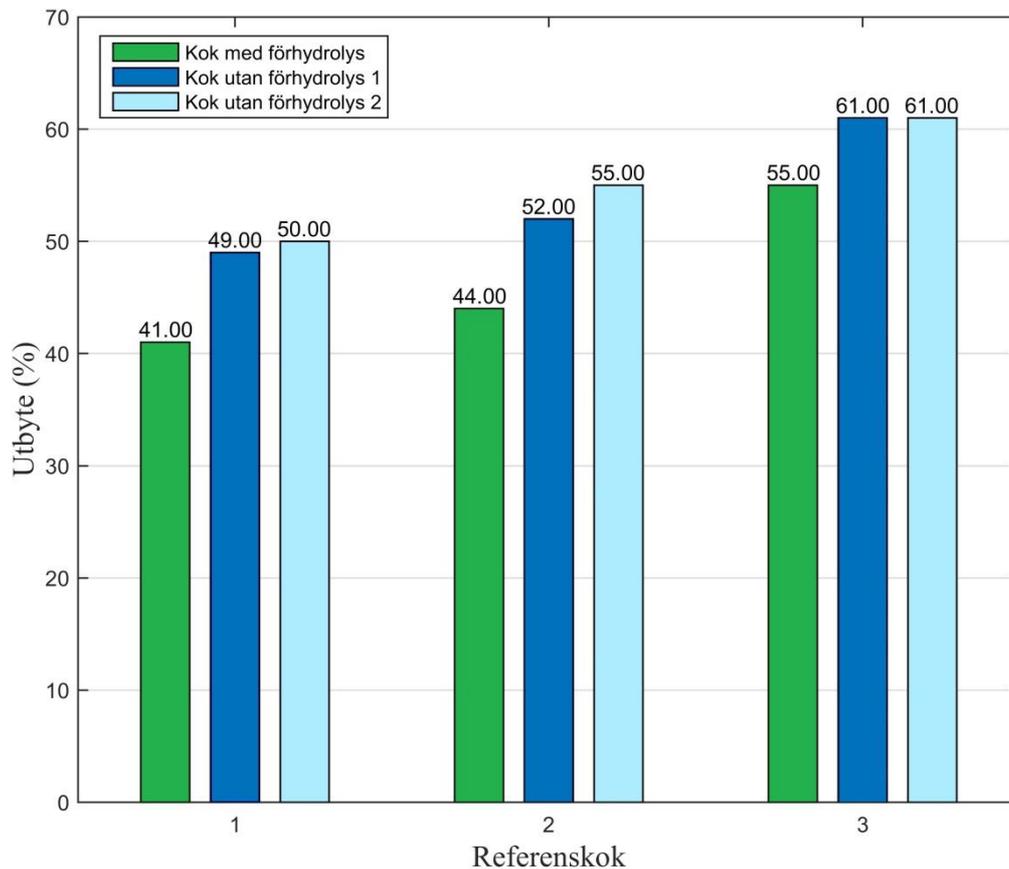


Figur 4.3: Restalkali i svartlut efter kok med förhydrolys med 0,5%  $H_2SO_4$  samt referenskok

En förklaring till att mängden restalkali är högre i koken med förhydrolyserad vedflis jämfört med obehandlad vedflis beror på den minskade mängden hemicellulosa i vedflisen. Eftersom den satsade vedflisen innehöll en mindre mängd hemicellulosa förbrukades en mindre mängd alkali vid nedbrytning av bindningar i hemicellulosa och därför erhöles en större mängd restalkali efter kokningsprocessen.

Då utbytet efter de olika försöken studeras är det viktigt att ha i åtanke att vedflisen i fallet

med förhydrolys har gått igenom en behandling före koket för att lösa ut hemicellulosa. Detta gör att det förväntas ett lägre utbyte på den förhydrolyserade vedflisen jämfört med vedflisen som användes i referenskoket. Figur 4.4 illustrerar utbytet från koken som utfördes med förhydrolyserad vedflis jämfört med koken där obehandlad vedflis användes.



Figur 4.4: Utbyte efter kok med förhydrolys med 0,5% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> samt referenskok

Som figuren visar blev utbytet lägre vid kok med förhydrolys vilket bekräftar det förväntade resultatet att utbytet minskar då vedflisen genomgått förhydrolys. Som tabell 4.2 visar innehåller massan kokad på förhydrolyserad vedflis mindre hemicellulosa vilket förklarar varför utbytet minskat. Viktigt att poängtera är att massan vid studien inte har silats efter kokning och även rejekt har räknats med i utbytet vilket kan ge ett något förhöjt utbyte på samtliga försök.

Som figurerna visar är det en viss spridning i resultatet vid referenskoket där kappatal, utbyte och restalkali skiljer något mellan de två körningarna med samma kokbetingelser.

Spridningen tros vara ett resultat av den något varierande h-faktorn, det är som tidigare nämnt

väldigt svårt att träffa exakt samma h-faktor vid reproduktion av ett försök. Försöken har inte heller utförts tillräckligt många gånger och det går därför att diskutera huruvida resultaten är pålitliga men som figurerna visar ser man en klar skillnad på resultaten där förhydrolyserad vedflis har använts vilket ger en tydlig indikation.

Felkällor som också kan ha haft en inverkan på resultatet är väg- och mätfel samt eventuella förluster vid bearbetning av massan. Fel vid titrering under kappatal- och restalkalianalys är också en möjlig felkälla men på grund av att dubbelprover utförts har felet minimerats.

## **5. Slutsatser**

I kokningsprocessen har effektivt alkali samt H-faktor en stor inverkan på kappatalet i den framställda massan.

Då sur förhydrolys tillämpas är det viktigt att inte syra med för hög koncentration används eftersom att det troligtvis orsakar kraftig ligninkondensation.

Sur förhydrolys med 0,5 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$  möjliggör extraktion av hemicellulosa.

Utbytet påverkas kraftigt vid samtliga kok där sur förhydrolys tillämpats på grund av att hemicellulosa har extraherats. Eftersom de extraherade komponenterna kan användas för att framställa värdefulla biprodukter kan det dock vara lönsamt trots det minskade massautbytet.

Restalkali blir något högre vid samtliga kok där sur förhydrolys med 0,5 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$  tillämpats.

Den förhöjda restalkalin vid tillämpning av sur förhydrolys med 0,5 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$  tyder på att mindre alkali behöver satsas till kokningsprocessen.

## **6. Förslag på fortsatt arbete**

- Utföra förhydrolys vid flera olika koncentrationer av svavelsyra.
- Mäta mängd rejekt genom silning efter koket.
- Utföra fler försök med samma betingelser för att undersöka reproducerbarhet.
- Undersöka i vilken omfattning och vid vilka betingelser ligninkondensation sker.
- Undersöka styrkeegenskaper hos den framställda massan.

## Referenser

Biermann, C.J. (1996). *Handbook of Pulping and Papermaking*. Uppl. 2. Amsterdam: Elsevier B.V.

Chakar, F.S. Ragauskas, A.J. (2004) Review of current and future softwood kraft lignin process chemistry. *Industrial Crops and Products*, vol. 20, nr 2, ss. 131-141.

Frederick Jr. W. J. et al. (2008) Co-production of ethanol and cellulose fiber from Southern Pine: A technical and economic assessment. *Biomass and Bioenergy*, vol. 32, nr 12, ss. 1293-1302.

Grénman, H. et al. (2015) Acid hydrolysis of O-acetyl-galactoglucomannan in a continuous tube reactor: a new approach to sugar monomer production. *Holzforschung*, vol. 70, nr 3, ss. 187-194.

Gullichssen, J. Fogelholm, C. (1999) *Papermaking Science and Technology*. Helsingfors: Fapet Oy. (Chemical Pulping 6A)

Helmerius, J. et al. (2010) Impact of hemicellulose pre-extraction for bioconversion on birch Kraft pulp properties. *Bioresource Technology*, vol. 101, nr 15, ss. 5996-6005.

Janson, J. (1974) Analytik der Polysaccharide in Holz und Zellstoff. *Faserforschung und Textiltechnik*, vol. 25, nr 9, ss. 375-382

Jedvert, K. (2014) *Mild Steam Explosion of Spruce Wood: Investigations into a potential process step for a future biorefinery*. Göteborg: Chalmers tekniska högskola. (Doktorsavhandling inom Institutionen för Kemi och kemiteknik, Skogsindustriell kemiteknik).

Kleppe, P.J. (1970). Kraft Pulping. *Tappi*, vol. 53, nr 1, ss. 35-46.

Kordsachia O, Roskopf S, Patt R. (2004) Production of spruce dissolving pulp with the prehydrolysis-alkaline sulfite process (PH-ASA). *Lenzinger Berichte*, vol. 83, ss. 24-34.

Leppänen, K. et al. (2011) Pressurized hot water extraction of Norway spruce hemicelluloses using a flow-through system. *Wood Science and Technology*, vol. 45, nr 2, ss. 223-236.

Meier, H. (1958) Barium Hydroxide as a Selective Precipitating Agent for Hemicelluloses. *Acta Chemica Scandinavica*, vol. 12, ss. 144-146.

Mendes, C. V. T. et al. (2011) Extraction of hemicelluloses prior to kraft cooking: A step for an integrated biorefinery in the pulp mill. *O Papel*, vol. 72, nr 9, ss. 79-83.

Patt, R. et al. (2005) *Paper and pulp*. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.

Ragnar, M. et al. (2013). Pulp. I *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*.

<http://onlinelibrary.wiley.com/book/10.1002/14356007> (2016-03-09).

Sixta, H. (2006) *Handbook of Pulp*. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.

Sjöström, E. (1993) *Wood Chemistry – Fundamentals and Applications*. Uppl. 2. San Diego: Academic Press.

Timell, T. E. (1967) Recent progress in the chemistry of wood hemicelluloses. *Wood Science and Technology*, vol. 1, nr 1, ss. 45-70.

Vena, P. F. et al. (2015) Dilute sulphuric acid extraction of hemicelluloses from *Eucalyptus grandis* and its effect on kraft and soda-AQ pulp and handsheet properties. *Cellulose Chemistry and Technology*, vol. 49, nr 9-10, ss. 819-832.

## Bilaga 1 – Data från kokningar

Koktid (min)	Tmax (°C)	EA (%) NaOH	Sulfiditet (%)	H-faktor	Kappatal	Restalkali (g NaOH/l)	Utbyte (%)
90	167	27	35	1342	13	-	-
75	167	27	35	967	16	-	-
30	167	27	35	601	27	33,72	-
80	160	27	35	550	29	29,92	49
120	150	27	35	377	50	48,62	-
100	160	22	35	768	36,18	18,98	50
100	160	22	35	737	37,7	19,55	49
80	160	22	35	595	43	20,23	52
120	150	22	35	396	67	20,34	-
80	160	20	35	610	54,5	16,24	52
80	160	20	35	650	53	15,94	55
120	150	20	35	398	66	16	-
60	150	20	35	245	82,4	18,52	61
60	150	20	35	230	84,5	18,9	61

*Där det saknas värden registrerade har det uppkommit en felkälla som ansågs vara såpass stor att värden inte ansågs relevanta att registrera.*

# Bilaga 2 – Temperaturprofil för referenskok

