



(11)

EP 2 844 796 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:
15.02.2017 Patentblatt 2017/07

(51) Int Cl.:
D21C 3/00 (2006.01) **D21C 3/02** (2006.01)
D21C 3/04 (2006.01) **D21C 3/20** (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **13723025.6**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP2013/058535

(22) Anmeldetag: **24.04.2013**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2013/164234 (07.11.2013 Gazette 2013/45)

(54) **VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON ZELLSTOFF MIT NIEDRIGEM LIGNINGEHALT AUS LIGNOCELLULOSISCHEM MATERIAL**

METHOD FOR PRODUCING CELLULOSIC MATERIAL WITH LOW LIGNIN CONTENT FROM LIGNOCELLULOSIC MATERIAL

PROCÉDÉ DE FABRICATION DE PÂTE À PAPIER À FAIBLE TENEUR EN LIGNINE À PARTIR DE MATIÈRE LIGNOCELLULOSIQUE

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB
GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO
PL PT RO RS SE SI SK SM TR**

(30) Priorität: **03.05.2012 EP 12166676**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
11.03.2015 Patentblatt 2015/11

(73) Patentinhaber: **Annikki GmbH
8020 Graz (AT)**

(72) Erfinder:
• **DYBOV, Alexander
8054 Graz (AT)**
• **BOECK, Florian
48143 Münster (DE)**

(74) Vertreter: **Schwarz & Partner
Patentanwälte
Wipplingerstraße 30
1010 Wien (AT)**

(56) Entgegenhaltungen:
**EP-A2- 0 262 988 WO-A1-2011/138633
WO-A2-2011/014894**

EP 2 844 796 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann nach Maßgabe der Ausführungsordnung beim Europäischen Patentamt gegen dieses Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Zellstoff mit niedrigem Lignin-Gehalt aus lignocellulosem Material.

[0002] Die Konversion von Lignocellulose kann nach zwei grundlegend verschiedenen Wegen erfolgen:

1) Mit Hilfe der sogenannten "*Thermochemical Platform*", bei der die Lignocellulose zunächst vergast wird und die Synthesegase zu gewünschten Produkten umgesetzt werden, und

2) mit Hilfe der sogenannten "*Sugar Platform*", bei der das Hauptinteresse in der Nutzung der in den Polymeren Cellulose und Hemicellulose gebundenen Zuckern, beziehungsweise in der Nutzung der Polymere selbst besteht.

[0003] Die vorliegende Erfindung folgt dem zweiten Weg: Es sollen die polymeren Komponenten (Cellulose und Lignin) aus Lignocellulose getrennt werden, wobei möglichst wenige Änderungen in den besagten Komponenten nach dem Trennungsprozess vorliegen.

[0004] Bei klassischen Holzaufschlüssen zur Zellstoffherstellung werden im allgemeinen unselektive Aufschlussverfahren verwendet, bei denen Lignin und Xylan gleichzeitig bei hohen Temperaturen in Gegenwart von schwefelhaltigen Reagenzien aus dem Lignocellulosematerial entfernt werden. Das entfernte Lignin wird dabei durch Ring-Kondensation und Angriff der schwefelhaltigen Reagenzien stark in seiner Struktur verändert und kann in der Regel nur als Brennstoff genutzt werden. Darüber hinaus kann es durch Hochtemperatur-Verfahren zur Entstehung von heterozyklischen Substanzen (z.B. Furfural) aus Zuckern kommen, was aufwendige Recyclingverfahren notwendig macht.

[0005] Eine technologische Verbesserung in diesem Bereich wäre die Entwicklung von Niedertemperaturverfahren (d. h. bei einer Temperatur von unter 100°C und darunter), wobei alle Stoffe in möglichst hoher Reinheit anfallen und die Stoffausbeute maximiert wird. Dies würde einen entscheidenden Fortschritt bedeuten, da Lignocellulosematerial in aufeinanderfolgenden Aufschlüssen bei tiefen Temperaturen (< 100°C) in die einzelnen reinen Stoffklassen Lignin, Xylan und Zellstoff aufgetrennt und anschließend zu höherwertigen Produkten umgesetzt werden kann. Zusätzlich können solche Verfahren aufgrund der niedrigen Temperaturen einen energetisch wirtschaftlichen Prozess darstellen.

[0006] In der Literatur sind verschiedene Verfahren zur Herstellung von delignifiziertem Zellstoff bekannt. Es werden im Folgenden diejenigen Verfahren beschrieben, die eine industrielle Anwendung gefunden haben, nämlich "*Soda pulping processes*" (Soda Prozess), "*Kraft pulping processes*" (Kraft Prozess), und "*Sulfite pulping processes*" (Sulfit Prozess). Viele Beispiele und detaillierte Beschreibungen der Techniken kann man dem "Handbook for Pulp & Paper Technologies", 2nd Edition, G. A. Smook, Angus Wilde Publications (1992) entnehmen. Hier wird der Stand der Technik anhand von Veröffentlichungen beschrieben, die jeweils die aktuellsten Verbesserungen und Modifikationen der besagten Prozesse darstellen.

Zum "Soda-Prozess"

[0007] Das Soda-Verfahren wurde 1851 von Burgess und Watts entwickelt und verzichtet auf die Verwendung von umweltgefährdenden Schwefelverbindungen. Als Aufschlusschemikalie dient einzig Natriumhydroxid, weshalb der Prozess für eine ausreichende Delignifizierung bei hohen Temperaturen durchgeführt werden muss. Im Vergleich zu anderen Prozessen findet ein hoher Abbau von Kohlenhydraten statt, sodass ein geringerer Polymerisationsgrad und eine geringere Reißfestigkeit bei der Cellulose erhalten wird. Zudem ist das Verfahren nur für leicht bleichbare Materialien geeignet. In einigen Fällen wird Anthrachinon zum Stabilisieren der Kohlenhydrate und für eine bessere Delignifizierung zugegeben (Soda-Anthrachinon-Verfahren).

[0008] In US 6,946,057 B2 wird ein umweltfreundlicher Prozess beschrieben, bei dem lignocellulosisches Material in mehreren Stufen mit einer alkalischen Pufferlösung, die als Hauptkomponenten Metaborate und Natriumcarbonat enthält, behandelt wird. Der Prozess wird bei einer Temperatur von 160°C durchgeführt. Ein Hauptaspekt des im Patent beschriebenen Verfahrens ist eine effektive Rückgewinnung der Aufschlusschemikalien.

[0009] Aus US 3,954,553 ist ein Prozess bekannt, bei dem Hartholz mit einer alkalischen Lösung, die Natriumhydroxid und Natriumcarbonat enthält, bei einer Temperatur von 340°F bis 376°F (von 171°C bis 191°C) für eine Stunde behandelt wird. Durch die Kombination der beiden Chemikalien werden Effizienzen und Selektivitäten beschrieben, die vergleichbar sind zu jenen aus Kraft-Verfahren.

[0010] Der Soda-Prozess bietet gegenüber dem Kraft-Prozess eine Möglichkeit, Lignin ohne, oder mit sehr geringem Schwefelgehalt zu erhalten. Um denselben Delignifizierungseffekt wie beim Kraft-Prozess zu erhalten, muss aber die Ligninentfernung bei noch höheren Temperaturen als im Kraft-Prozess durchgeführt werden, wodurch stärker kondensiertes Lignin erhalten wird. Zusätzlich entstehen beim Erhitzen von Kohlenhydraten bei Soda-Prozess-Temperaturen heterocyclische Substanzen wie Furfural, die aufwendig abgetrennt werden müssen.

Zum "Sulfit-Prozess"

[0011] Der Sulfit-Prozess wurde erstmals von Benjamin Tilghman im Jahre 1867 patentiert. Das erste industrielle Verfahren, das diesen Prozess nutzte, startete 1874 in Schweden. Bei diesem Verfahren werden meist Mischungen verschiedener Salze der schwefligen Säure als aktive Reagenzien zugegeben. Am weitesten verbreitet sind die Calcium- und Magnesiumsalze. Durch geeignete Wahl der Gegenionen kann der Prozess vom stark sauren bis zum basischen Milieu betrieben werden. Auch eine zweistufige Kombination aus beidem hat sich in einigen Fällen als nützlich erwiesen. Klassische Verfahren arbeiten im stark sauren (Calcium, pH=1-2) oder schwach sauren (Magnesium, pH=3-4) Medium. Das Sulfit modifiziert dabei das Lignin chemisch und macht es besser wasserlöslich. Aufgrund der Umweltschädlichkeit des Prozesses besitzt er heute eine untergeordnete Bedeutung, wird jedoch häufig zur Herstellung von Chemiezellstoff verwendet, da hierdurch leicht bleichbare Cellulose erzeugt wird.

[0012] In US 8,038,842 wird eine Methode zur Fraktionierung von lignocellulosischem Material in Cellulose, Hemicellulose und Lignin beschrieben. Dabei erfolgt in einem kontinuierlichen oder schrittweisen Vorgang eine Behandlung mit einer dampfförmigen Mischung von aliphatischem Alkohol, SO₂, Ammoniak und Wasser, wobei die Konzentration von SO₂ zwischen 10 Gew.-% und 50 Gew.-% in der Lösung liegt. Nach dem direkten Kontakt der besagten dampfförmigen Mischung mit lignocellulosischem Material während einer Zeit zwischen 5 Minuten und 3 Stunden bei einer Temperatur zwischen 115°C und 150°C entsteht eine Mischung aus Cellulose, Hemicellulose und Lignin, von der Cellulose entfernt werden kann.

[0013] Aus US 3,630,832 ist ein kontrollierter Prozess zur Sulfit-Pulpe-Herstellung bekannt, wobei die Verwendung von Natriumsulfid vermieden wird. Der Prozess wird bei einer Temperatur über 145°C und einem pH-Wert zwischen 8 und 11 durchgeführt. Mittels online Analytik wird dabei der pH-Wert überwacht und entsprechend nachreguliert.

[0014] Aus EP 1 375 734 ist ein Verfahren zur Herstellung von Cellulose bekannt, wobei lignocellulosisches Material mit Magnesiumbisulfit, wahlweise mit SO₂-Überschuss, bei einer Temperatur zwischen 130°C und 165°C behandelt wird, um Lignin zu entfernen. Das Verfahren umfasst auch eine Kombination mit einer Bleichsequenz nach der Entfernung des Lignins, die ausschließlich mit chlorfreien Reagenzien verrichtet wird.

[0015] In DE 103 23 376 wird ein Verfahren zum Delignifizieren lignocellulosischer Rohstoffe beschrieben, wobei das Lignin durch Einsatz von Sulfiten in Gegenwart einer alkalischen Komponente, insbesondere Natriumhydroxid oder Natriumcarbonat, oder einer Mischung davon, in wässriger Lösung unter Anwendung von erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck entfernt wird. Dabei wird zu Beginn eines Aufschlusses wässrige Sulfitlösung eingesetzt und die Temperatur bis auf die maximale Reaktionstemperatur gesteigert. Die alkalische Komponente wird erst nach Beginn des Aufschlusses zugesetzt.

[0016] Obwohl in diesen Sulfit-Prozessen sowohl die Molekularmasse von Cellulose weitgehend erhalten bleibt, als auch ein Abbau von Lignin vermieden wird, haben sie den großen Nachteil, dass das gewonnene Lignin einen Schwefelanteil von ca. 5% enthalten kann (S. Brudin, P. Schoenmaker, J. Sep. Sci. 2010, 33, 439-452), was dessen mögliche Anwendungen sehr einschränkt.

Zum "Kraft-Prozess"

[0017] Der Kraft Prozess wurde 1884 von Carl Ferdinand Dahl in Danzig entwickelt (siehe z.B. US 296,935) und beinhaltet ein Verfahren, bei dem mittels einer Mischung aus Natriumsulfat, Natriumcarbonat, Natriumhydroxyd und Natriumsulfid Lignin unter Überdruck von 5 bis 14 Atmosphären aus dem Zellstoff herausgelöst wird. Das Lignin wird dabei als lösliches Alkalilignin in der Schwarzlauge erhalten und besitzt einen hohen Schwefelanteil. Lignin nach Kraft-Prozess enthält zwischen 1,5 und 3,0 % Schwefel (Marton J. "Lignins; Occurrence, formation, structure and reactions", 1971, Wiley-Interscience, Eds. Sarkanen K.V. and Ludwig C.H., USA, p 666). Es wird in den meisten Fällen als Energiequelle zur Erzeugung des Wärmebedarfs für den Prozess verbrannt. Das Kraft-Verfahren stellt aktuell das häufigste Verfahren zur Produktion von Papierzellstoff dar.

[0018] Aus US 2011/0073264 A1 ist eine Methode zur Steigerung von Kraft-Pulpe-Ausbeute und zur Erhöhung der Viskosität des erhaltenen Zellstoffs bekannt. Dies wird durch eine Vorbehandlung von Lignocellulosematerial mit heißem Wasser oder Wasserdampf bei einer Temperatur von 160°C erreicht. Verbleibendes Lignin wird danach durch Behandlung mit Na₂S und NaOH unter Kraft-Bedingungen entfernt.

[0019] In US 2011/0067829 A1 wird eine Optimierung des Kraft-Prozesses beschrieben, bei der die Schwefelkonzentration durch ein optimiertes Verfahren zur Chemikalienrecycling während des Zellstoffaufschlusses konstant gehalten wird.

[0020] Aus US 6,613,192 B1 ist eine Modifikation des Kraft-Prozesses bekannt, bei der Eukalyptusspäne durch Beimpfung mit Weißfäulepilzen fermentiert werden, wobei Lignin modifiziert und dadurch leichter im Kraft Prozess abbaubar wird.

[0021] Aus US 7,824,521 B2 ist eine Optimierung des Kraft Prozesses bekannt, wobei lignocellulosisches Material mit wässriger Lösung, die eine weitere Base enthält, behandelt wird, um säurehaltiges Material aus lignocellulosischem

Material zu extrahieren. Hierdurch wird ein Anteil der Hemicellulose extrahiert wodurch der eigentliche Kraft-Prozess effektiver verläuft.

[0022] Aus US 7,520,958 B2 ist eine Methode zur Herstellung einer modifizierten Pulpe bekannt, wobei Holzspäne mit Peroxiden in einer säurehaltigen Lösung behandelt werden, um 5-20 % der Hemicellulose zu entfernen. Mit diesem vorbehandelten Holz kann eine Kraft-Pulpe erzeugt werden, die nur zwischen 5% und 9% Hemicellulose in der Trockenmasse enthält.

[0023] In US 6,153,052 A und US 7,828,930 B2 sind verbesserte Pulp-Prozesse beschrieben, in denen Polysulfide verwendet werden, womit die Ausbeute der Pulpe erhöht werden kann. Die Polysulfide agieren dabei vor allem als Reduktionsmittel, die unerwünschte "Peeling"-Reaktionen inhibieren.

[0024] In US 7 828 930 B2 und US 6 143 130 wird eine modifizierte Methode des Kraft-Prozesses beschrieben, wobei Polysulfide als aktive Delignifizierungskomponente verwendet werden. Dieses Vorgehen ergibt eine höhere Ausbeute an Pulpe und erlaubt es, Lignin bei niedrigeren Temperaturen (100°C bis 160°C), als im klassischen Kraft-Prozess zu entfernen.

[0025] Aus EP 0 468 016 ist ein Prozess zur Kraft-Pulpe-Herstellung bekannt, wobei lignocellulosisches Material mit beladener Kochlauge bei einer Temperatur zwischen 20°C und 100°C vorbehandelt wird. Das so vorbehandelte lignocellulosische Material wird bei einer Temperatur zwischen 135°C und 155 °C erhitzt und delignifiziert.

[0026] Aus US 6,576,084 B1 ist ein Verfahren zur Erhöhung von Ausbeute sowie Viskosität der Pulpe bekannt. Die Technik beruht auf der Vorbehandlung von lignocellulosischem Material mit Anthrachinon oder Polysulfiden bei einer Temperatur von 80°C bis 130°C. Durch diese Maßnahme wird eine Zersetzung von Cellulose vermieden. Anschließend wird das vorbehandelte Material mit Kochlauge bei einer Temperatur von mehr als 130°C umgesetzt.

[0027] Ein Vorteil des oben beschriebenen Kraft-Prozesses ist die relativ einfache Möglichkeit zur Herstellung von delignifizierter, leicht weiter bleichbarer Cellulose. Ein großer Nachteil davon ist, dass das potentiell hochwertige Lignin für die weitere Anwendung nur beschränkt tauglich ist, da es nach Abtrennung von den anderen Rohstoffkomponenten durch Hochtemperatur-Kondensationsreaktionen stark in seiner Struktur verändert ist. Darüber hinaus wird das Lignin durch die Reaktion mit Sulfid stark mit Schwefel modifiziert.

Weitere Delignifizierungsmethoden

[0028] Als relativ neue Konzepte sind in der letzten Zeit Organosolv Prozesse wieder aufgegriffen worden. Diese wurden erstmals in den 1970er Jahren beschrieben. Damals wurden Strategien zu einem "extended cooking" entwickelt, das im Wesentlichen darauf beruhte, den Delignifizierungsgrad zu erhöhen und den Bleichaufwand zu senken. Als Lösungsmittel wurden vorwiegend Alkohole, wie Ethanol oder Methanol verwendet, die hauptsächlich die Löslichkeit des Lignins erhöhen sollten, während als eigentliche Aufschlusschemikalien weiterhin Säuren, Alkali, Sulfit oder Sulfid oder oxidative Reagenzien fungierten (H. Hergert, 1998, Developments in organosolv pulping; In: R.A. Young and M. Akhtar, Environmentally friendly technologies for the pulp and paper industry; John Wiley & Sons Inc., New York, 5-68).

[0029] Grundlegend lassen sich Organosolv-Prozesse in saure und basische Varianten unterteilen. Ein saurer Prozess ist z.B. der Allcell Prozess, der von der Firma LIGNOL übernommen und weiter entwickelt wurde (C. Arato, E.K. Pye, G. Gjennestad, 2005, The Lignol approach to biorefining of woody biomass to produce ethanol and chemicals; Appl. Biochem. Biotechnol., Vol. 121-124, p. 871-882). Als Substrate werden Holz, Stroh oder Bagasse verarbeitet. Die zugrundeliegende chemische Reaktion ist die autohydrolytische Spaltung von Hemicellulose bei einem pH-Wert von 2,0 bis 3,8, der sich durch die vom Xylan abgespaltene Essigsäure ergibt (Bedingungen: 180°C bis 195°C, Ethanolkonzentration: 35 Gew.-% bis 70 Gew.-%, Flüssigkeit zu Feststoff Verhältnis: von 4:1 bis 10:1, Reaktionszeit 30 bis 90 Minuten). Dadurch wird zum Teil Cellulose in Form von unlöslichen Oligosacchariden und ein großer Teil der Hemicellulose zu löslichen Oligo- und Monosacchariden abgespalten. Ein Teil der Pentosen wird unter den Reaktionsbedingungen zu Furfural oxidiert. Lignin wird ebenfalls teilweise hydrolysiert und fällt gemeinsam mit den anderen Abbauprodukten in der Kochlauge an, aus der die Abbauprodukte dann gewonnen werden. Der andere, nicht hydrolysierte Teil, verbleibt im Feststoff und kann zum Beispiel enzymatisch zu Zuckern hydrolysiert und zu Ethanol vergoren werden. Das im Feststoff verbliebene Lignin (20% bis 25% des ursprünglichen) fällt als Fermentationsrückstand an und kann nur noch verbrannt werden.

[0030] Es kann gesagt werden, dass bei sauren Prozessen einerseits die gewonnene Ligninmenge relativ niedrig ist und der Ligninabbau nicht vom Hemicellulose Abbau entkoppelt werden kann. Aufgrund des relativ schlechten Ligninabbaus entsteht ein Faserstoff mit einem Restligningehalt, der im Falle einer Verwendung als Chemierohstoff einen erheblichen Bleichaufwand erfordern würde und für diese Verwendung ungeeignet ist. Es wird daher primär die Verwendung als Rohstoff für die Bioalkohol Gewinnung angestrebt, wenngleich es Berichte gibt, die belegen, dass die Zugänglichkeit des Restlignins im Zellstoff relativ hoch ist (E.K. Pye, J. H. Lora, 1991, The Allcell Process - A Proven Alternative to Kraft Pulping, TAPPI Journal March 1991, 113-117).

[0031] Basische Organosolv-Prozesse wurden in der Vergangenheit wesentlich weniger untersucht als saure, da bei hohem Natronlaugeeinsatz, im Speziellen bei Verwendung von Stroh als Substrat, hohe technische Anforderungen an

die Rückgewinnung der Natronlauge gestellt werden (Marton & Granzow 1982, Use of ethanol in alkaline pulping; WO 82/01568).

[0032] In Deutschland wurde in den 90er Jahren der Organocell-Prozess zur Zellstoffkochung bis zur industriellen Anwendung entwickelt (N. Zier, 1996, Strukturelle Merkmale eines Organosolv-Lignins bei Variation der Parameter; Dissertation, Technische Universität Dresden). Der Prozess läuft zweistufig ab, beginnend mit einer Alkohol-Wasser-Imprägnierung (Verhältnis: 3 Teile Alkohol: 7 Teile Wasser) bei 110°C bis 140°C und anschließender Kochung bei 165°C bis 170°C unter Zusatz von 30% Natronlauge und 0,1% Anthrachinon, bezogen auf das Trockengewicht des Substrats. Der Prozess ist für den Aufschluss von Laub- und Nadelholz, sowie auch für Einjahrespflanzen geeignet. Die Zellstoffqualität ist mit der von Kraft-Zellstoff vergleichbar und konnte mit Sauerstoff chlorfrei gebleicht werden. Verschiedenen Angaben zufolge wurde die Anlage bald nach Inbetriebnahme auf Grund technischer Probleme wieder geschlossen, die zum Teil mit der Rückgewinnung der hohen Menge an Natronlauge zusammenhingen (El-Sakhawy et al., 1996: Organosolv pulping, (3), ethanol pulping of wheat straw; Cellul. Chem. Technol. 30, 281-296).

[0033] Für ein rentables Bioraffinerieverfahren, das nicht auf die Gewinnung von Bioalkohol, sondern die Nutzung aller Hauptkomponenten der Lignocellulose als Chemie- oder Materialrohstoff abzielt, ist die Gewinnung eines möglichst hohen Anteils des vorhandenen Lignins erforderlich. Dies sollte in einem einheitlichen Produktstrom mit geringen Verunreinigungen durch Abbauprodukte aus anderen Komponenten erfolgen.

[0034] Aus WO 2011/014894 und WO 2012/027767 sind Niedertemperaturverfahren zur Abtrennung des besagten Lignins aus lignocellulosischem Material wie Stroh, Bagasse, Energiegräser und oder Spelzen bekannt. Der Aufschlussprozess sieht einen Niedertemperaturprozess zur Delignifizierung bei unter 100°C vor, wonach das entstandene mit Cellulose und Hemicellulose angereicherte Material mit mindestens einem kohlenhydratspaltenden Enzym behandelt werden kann. Eine Variante ist die Verwendung von Xylanasen, wodurch selektiv Xylan abgebaut wird und stark mit Cellulose angereichertes Material entsteht. Ein Nachteil eines solchen Niedertemperaturverfahrens ist der, im Vergleich zu Zellstoff aus Kraft- oder Soda-Prozessen, hohe Ligningehalt in der Cellulose.

Xylanabtrennung

[0035] In WO 2010/124312 ist eine Methode zur Abtrennung von Hemicellulose aus einem mit Hemicellulose und Cellulose angereicherten Material, welches nach WO 2011/014894 hergestellt wird, beschrieben. Hierbei wird das, nach dem Aufschluss erhaltene Feststoffgemisch in einem Acetatpuffer suspendiert und mit Xylanasen behandelt, um selektiv Hemicellulose zu depolymerisieren und in Lösung zu bringen. Der nach Abtrennung erhaltene stark mit Cellulose angereicherte Feststoff kann anschließend, zum Beispiel durch Umsetzung mit Cellulasen, zur Gewinnung von Glucose verwendet werden.

[0036] Eine chemische Methode zur Xylanabtrennung aus Kraft-Pulpe zur Erzeugung von Chemiezellstoff ist in WO 2005/118923 A1 beschrieben. Hierbei wird die erhaltene Pulpe mit einer mindestens 5 %igen, bevorzugt 9 %igen Natronlauge bei einer Temperatur von weniger als 25°C behandelt. Die erhaltene xylanhaltige Lösung kann, wie in US 2010/0021975 A1 durch Nanofiltration aufkonzentriert und durch Zugabe von Mineralsäure präzipitiert werden. Wie in AT 503 624 beschrieben ist, kann die Zugabe eines ein- oder mehrwertigen Alkohols diese Präzipitation fördern.

Entfernung von (restlichem) Lignin

[0037] Zur Entfernung von Lignin, bzw. zur Spaltung von Lignin sind aus der Literatur beispielsweise folgenden Methoden bekannt:

Aus EP 1 025 305 ist ein chemisches Verfahren zur Lignin-Depolymerisation bekannt. Es beruht auf der katalytischen Wirkung von komplexiertem Kupfer in Verbindung mit Wasserstoffperoxid oder organischen Hydroperoxiden und ist imstande, Lignin bei Temperaturen unter 100°C oxidativ zu spalten. Die dabei eingesetzten Komplexbildner sind Pyridinderivate. An synthetischen Ligninmodellen konnte nachgewiesen werden, dass bei Verwendung von H₂O₂ als Oxidationsmittel eine Spaltung in der Propylseitenkette des Ligninmoleküls erfolgt, wodurch das Ligninpolymer zu oligomeren Untereinheiten zerfällt. Bei Einsatz des Kupfer-Systems mit Hydroperoxiden ist es möglich Holz zu delignifizieren. Das auf H₂O₂ basierte System scheint technisch besser umsetzbar zu sein. Es wurde als Bleichzusatz bei der Peroxidbleiche von Kraft-Zellstoff getestet und führte zu einem verbesserten Delignifizierungsgrad. Ein Nachteil eines solchen Systems ist der große Verbrauch hochpreisiger Reagenzien, wie z.B. H₂O₂ oder Pyridinderivaten und die strukturelle Veränderung des Lignins.

[0038] In US 4,560,437 wird beschrieben, dass Holz-Pulpe vor dem eigentlichen Bleichprozess einem Zweitaufschluss unter Natriumsulfitzugabe unterworfen werden kann, wodurch die Effektivität der folgenden Bleichschritte, im speziellen der Sauerstoffbleiche, gesteigert werden und somit Kosten für Bleichchemikalien eingespart werden sollen. Beste Ergebnisse konnten unter Verwendung von 25 bis 30 kg SO₂ (in Form von Natriumsulfit) pro Tonne von der ungebleichten

Pulpe bei einem pH-Wert von 8 erzielt werden.

[0039] Zudem wird in "Oxidation of Lignin Using Aqueous Polyoxometalates in the Presence of Alcohols" (ChemSusChem 2008, 1, 763-769) beschrieben, dass die delignifizierende Wirkung von Polyoxometallaten unter Sauerstoffatmosphäre in Gegenwart von aliphatischen Alkoholen erheblich gesteigert werden kann. Es wird gefolgert, dass im katalytischen Zyklus Alkoxyradikale gebildet werden, die die Ligninspaltung initiieren.

[0040] In EP 0 524 127 wird detailliert auf den Effekt von Ethanol als Additiv in der Sauerstoffbleiche von Pulpe eingegangen. Es wird gezeigt, dass durch die Zugabe katalytischer Mengen an Ethanol die Delignifizierungseffizienz und Selektivität gleichermaßen gesteigert werden können.

[0041] Auch in US 5,609,723 ist beschrieben, dass eine höhere Effizienz der Sauerstoffbleiche bei gleichbleibender Zellstoffviskosität erreicht werden kann, wenn mehrwertige Alkohole zu der Bleichlösung hinzugegeben werden. Aus US 6,923,887 ist zudem bekannt, dass die Effizienz der Peroxidbleiche durch die Zugabe eines organischen Lösungsmittels, bevorzugt ein C₁₋₂-Alkohol, gesteigert werden kann.

[0042] In US 4,004,967 wird ebenfalls von einer erhöhten Selektivität der Bleiche von Kraft-Zellstoff durch die Zugabe von Polyolen oder einwertigen Alkoholen berichtet. Beste Effekte wurden jedoch bei einer Zugabe von Formaldehyd erzielt.

[0043] Bei allen beschriebenen Verfahren wird als alleiniges Kriterium die Qualität der Cellulose betrachtet. Dabei wird vernachlässigt, dass Lignin auch eine wertvolle Rohstoffkomponente darstellt.

[0044] Im Gegensatz zu den beschriebenen Prozessen ist es ein Ziel der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren bereitzustellen, bei dem zusätzlich zum isolierten Lignin ein stark mit Cellulose angereichertes Material mit niedrigem Lignin-Gehalt ($\text{Kappa} \leq 10$) ohne wesentliche Depolymerisation der Cellulose erhalten werden kann.

[0045] In einem Aspekt stellt die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Gewinnung von Zellstoff mit niedrigem Ligningehalt zur Verfügung, das gekennzeichnet ist durch eine Kombination der Massnahmen, dass

a) lignocellulosisches Material mit einer wässrigen Lösung, welche einen C₁₋₆-Alkohol enthält und einen pH-Wert von 10 bis 14 aufweist, bei einer Temperatur unter 100°C behandelt wird, worauf die wässrige Lösung, in der Lignin, das aus der Lignocellulose abgespalten wurde, gelöst vorliegt, vom Feststoff, der ein mit Cellulose und Hemicellulose angereichertes Material darstellt, abgetrennt wird,

b) Hemicellulose aus dem mit Cellulose und Hemicellulose angereichertes Material aus a) entfernt wird,

c) das in b) erhaltene Material, das mit Hemicellulose abgereichert ist, in wässriger alkalischer Lösung mit einem Alkali, Erdalkali oder Ammoniumsulfid, wie Na₂SO₃, und gegebenenfalls zusätzlich mit Sauerstoff behandelt wird, wobei Lignin in Lösung geht und Zellstoff mit niedrigem Ligningehalt erhalten wird.

[0046] Ein Verfahren, das gemäß vorliegender Erfindung zur Verfügung gestellt wird, wird hierin auch als "Verfahren nach (gemäß) vorliegender Erfindung" bezeichnet.

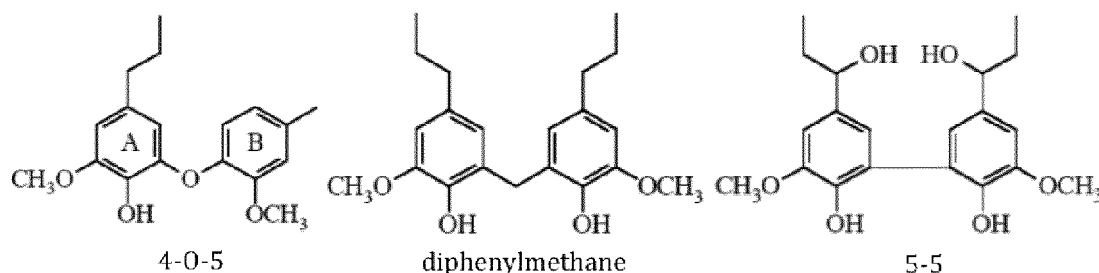
[0047] In einem Verfahren gemäß vorliegender Erfindung wird als lignocellulosisches Material Lignin enthaltendes, organisches Material eingesetzt, z.B. Einjahrespflanzen, wie (trockene) Gräser, oder Teile von Gräsern, vorzugsweise Gräser, Stroh, Energiegräser, wie z. B. Switchgrass, Elefantengras oder Abaca, Sisal, Bagasse, oder untypische Lignocellulosesubstrate, wie Spelzen, z.B. Deckspelzen, wie Reisspelzen, besonders bevorzugt Stroh, Energiegräser Bagasse oder Spelzen, noch mehr bevorzugt Stroh oder Bagasse, z. B. Stroh, wie Weizenstroh.

[0048] In einem Verfahren gemäß vorliegender Erfindung beträgt der Feststoffgehalt bei Beginn des Delignifizierungsprozess gemäß Massnahme a) bevorzugt 3 bis 30 Gew.-% des lignocellulosischen Materials in der wässrigen Lösung, und liegt vorzugsweise in einer Stoffdichte von 3 bis 30 Gew.-%, insbesondere 5 bis 20 Gew.-% vor.

[0049] In einem Verfahren gemäß vorliegender Erfindung, wird als Alkohol bevorzugt ein aliphatischer Alkohol, wie ein C₁₋₆-Alkohol, besonders bevorzugt ein C₁₋₄-Alkohol, wie Ethanol oder Isopropanol eingesetzt, um gemäß Massnahme a) Lignin von lignocellulosischem Material abzutrennen.

[0050] In einem Verfahren gemäß vorliegender Erfindung kann der pH-Wert der Lösung gemäß Massnahme a) mit einer Base, bevorzugt einer anorganischen Base, beispielsweise einem Hydroxid, wie Natronlauge, Kalilauge eingestellt werden.

[0051] Der Ligninaufschluss gemäß Massnahme a) in einem Verfahren gemäß vorliegender Erfindung wird bei einer Temperatur von unter 100°C, bevorzugt von 40°C bis 90°C, besonders bevorzugt von 50°C bis 70°C durchgeführt. Es hat sich herausgestellt, dass bei Verwendung von Temperaturen von mehr als 100°C verstärkt Kondensationsprodukte des Lignins auftreten, z.B. kondensierte, phenolische Fragmente der Formeln



die durch Ringkondensationsreaktionen entstehen. Es wurde mittels 2D NMR Untersuchung herausgefunden, dass der Gehalt von solchen Fragmenten in gemäß der vorliegenden Erfindung isoliertem Lignin überraschendweise wesentlich niedriger ist, als bei Vergleichs-Ligninen, die durch eine Hochtemperaturrextraktion hergestellt wurden, wie unten in Tabelle 1 gezeigt ist:

Tabelle 1

Lignin	Kondensierte phenolische Fragmente in Lignin, mmol/g			
	Diphenylmethan	4-O-5	5-5	Total
Lignin erhalten nach dem Verfahren gemäß vorliegender Erfindung	0,02	0,06	0,10	0,18
Soda-Lignin aus Weizenstroh	0,04	0,09	0,12	0,25
Soda-Lignin aus Sarkanda Grass	0,36	0,21	0,28	0,84
Soda-Lignin aus Agrarfaser	0,40	0,25	0,31	0,96
Organosolv-Lignin aus Laubholz	0,45	0,25	0,27	0,97

[0052] Darüber hinaus müssen im Aufschlussprozess gemäß Massnahme a) keine schwefelhaltigen Reagenzien eingesetzt werden, sodass das gemäß dem Verfahren nach vorliegender Erfindung isolierte Lignin frei von Schwefel aus schwefelhaltigen Reagenzien ist.

[0053] In einem Aspekt beruht die vorliegende Erfindung auf der Erkenntnis, dass aus einem mit einer wässrigen basischen Lösung, welche einen Alkohol, insbesondere einen C₁₋₆-Alkohol und einen pH-Wert von 10 bis 14 aufweist, behandeltes lignocellulosisches Material weniger stark kondensiertes Lignin gewonnen werden kann. Zudem erweist sich das behandelte mit Cellulose und Hemicellulose angereicherte Material als besser verwertbares Material für einen enzymatischen Abbau zu Kohlenhydratspaltprodukten.

[0054] Ein Vorteil des Verfahrens gemäß vorliegender Erfindung ist, dass dadurch, dass Hemicellulose bei höheren Alkoholkonzentrationen eine geringe Löslichkeit besitzt, eine selektive Isolierung von reinem Lignin möglich ist. Hemicellulose kann in einem Folgeschritt gemäß Massnahme b) vom mit Cellulose und Hemicellulose angereicherten Lignocellulosematerial als reines Produkt isoliert werden.

[0055] In einem Verfahren gemäß vorliegender Erfindung können in etwa 59% bis 92% des Gesamtignins entfernt werden. Dies ermöglicht eine weitere enzymatische Umsetzung, um Hemicellulose, bevorzugt Xylan, von Cellulose zu trennen. Alternativ, und in einem Aspekt gemäß vorliegender Erfindung, kann Hemicellulose durch eine Kombination von chemischer und enzymatischer Behandlung abgetrennt werden, um möglichst reine dextranierte Cellulose zu erhalten.

[0056] Ein vorrangender enzymatischer Abbau des Xylans hat sich dagegen als weniger effektiv herausgestellt, da die Zucker der Lignocellulose in eng vernetzten, polymeren, kristallinen Strukturen der Cellulose und Hemicellulose vorliegen, die zusätzlich von einem Ligninmantel umhüllt sind, wodurch sich ein äußerst dichter Komplex ergibt. Ein direkter Zugang zu den einzelnen Polymerklassen ist dadurch erschwert. Die Enzyme sind aufgrund ihres hohen Molekulargewichts nicht imstande, durch die engen Poren in die Lignocellulose einzudringen. Dies bedeutet, dass ein erster Schritt gesetzt werden muss, der die Porosität der Lignocellulose erhöht und dadurch die weitere enzymatische Umsetzung ermöglicht.

[0057] Die Abreicherung und gegebenenfalls Isolierung der Hemicellulose in einem Verfahren gemäß vorliegender Erfindung gemäß Massnahme b) kann chemisch oder enzymatisch erfolgen.

[0058] In einem weiteren Aspekt stellt die vorliegende Erfindung ein Verfahren gemäß vorliegender Erfindung zur Verfügung, in dem gemäß Massnahme b) entweder Hemicellulose aus dem mit Cellulose und Hemicellulose angereicherten Material aus a) durch Behandlung mit mindes-

tens einem kohlenhydratspaltenden Enzym in Lösung gebracht wird, oder

Hemicellulose aus dem mit Cellulose und Hemicellulose angereicherten Material aus a) durch Behandlung mit wässriger alkalischer Lösung bei einer Temperatur von 20°C bis 50°C, bevorzugt von 25°C bis 35°C, in Lösung gebracht wird, oder Hemicellulose aus dem mit Cellulose und Hemicellulose angereicherten Material aus a) sowohl durch Behandlung mit

wässriger alkalischer Lösung bei einer Temperatur von 20°C bis 50°C, bevorzugt von 25°C bis 35°C, als auch durch

Behandlung mit mindestens einem kohlenhydratspaltenden Enzym in Lösung gebracht wird.

[0059] Die gelöste Hemicellulose kann durch Abtrennung der Lösung vom Feststoff aus der Lösung isoliert werden.

[0060] Die kombinierten Massnahmen a) und b) in einem Verfahren gemäß vorliegender Erfindung haben sich als

besonders geeignet zur Abreicherung von Cellulose aus einem lignocellulosischem Material herausgestellt.

[0061] Gegenüber den Methoden des Standes der Technik ist das Verfahren gemäß vorliegender Erfindung zur Herstellung delignifizierten Zellstoffs aus lignocellulosischem Material ein Prozess, bei dem die separate Isolation aller Teilströme unter Gewinnung von hochwertigem schwefelfreiem Lignin ermöglicht wird. Ein wesentliche Vorteil des Verfahrens gemäß vorliegender Erfindung ist die hohe Delignifizierung bei hoher Selektivität.

[0062] Durch die im Aufschluss durchgeführte Delignifizierung gemäß Massnahme a) wird die Porosität der Zellwände des lignocellulosischen Materials erhöht, so dass kohlehydratspaltende Enzyme in das Stroh eindringen und das enthaltene Xylan hydrolysieren können. Zudem können Aktivitätsverluste der Enzyme durch unspezifische Bindungen an das Lignin verringert werden. Zur Entfernung von Hemicellulose, insbesondere Xylan aus dem Lignocellulose-Material unter Konservierung der Cellulose gemäß Massnahme b) in einem Verfahren der vorliegenden Erfindung eignen sich reine endo-1,4-β-Xylanasen, z.B. Enzympräparate mit reiner Endoxylanase-Aktivität. Mischenzyme mit β-Xylosidase oder α-L-Arabinofuranosidase Aktivität setzen in zu großen Teilen auch Cellulose um und müssen deshalb ausgeschlossen werden. Als Enzympräparate mit reiner Endoxylanase-Aktivität eignen sich beispielsweise Pentopan BG™ sowie Pulpzyme HC™. Die enzymatischen Reaktionen werden je nach Enzym bei den optimalen Bedingungen und pH-Werten durchgeführt.

[0063] Neben der enzymatischen Hydrolyse kann Xylan gemäß einem Aspekt der Massnahme b) auch chemisch extrahiert werden. Hierbei wird die im Vergleich zur Cellulose hohe Funktionalisierung mit sauren Resten ausgenutzt. Durch Verwendung einer stark basischen Lösung kann Xylan selektiv aus einem mit Cellulose und Hemicellulose angereicherten Material extrahiert werden. Im Verfahren gemäß vorliegender Erfindung wird der pH-Wert gemäß Massnahme b) durch eine anorganische Base, z.B. einem Hydroxid, vorzugsweise Natronlauge, bei einer Stoffmenge von 1 bis 20 Gew.-% bezogen auf die Flüssigkeitsmenge eingestellt. Die Extraktion wird bevorzugt bei einer Temperatur von 20°C bis 50°C, besonders bevorzugt von 25°C bis 35°C durchgeführt.

[0064] Als Pulpe bezeichnet man, sofern nichts anderes angegeben ist, ein stark mit Cellulose angereichertes Material, wie zum Beispiel gemäß dem oben beschriebenen Verfahren durch Delignifizierung und Dexylanierung hergestelltes Material.

[0065] In einem Verfahren gemäß vorliegender Erfindung wird gemäß Massnahme c) das gemäß Massnahme b) erhaltene Material, das mit Hemicellulose abgereichert ist, Lignin, nämlich restliches Lignin, aus der Pulpe entfernt. Dazu wird entweder ein Sulfit, insbesondere ein Alkali-, Erdalkali- oder Ammoniumsulfit, bevorzugt Natriumsulfit und/oder Sauerstoff eingesetzt, um eine Pulpe mit kleinem Lignin-Gehalt zu erhalten. Es hat sich herausgestellt, dass die Anwendung einer Kombination von Sulfit und Sauerstoff zu einer wesentlich erhöhten Delignifizierungseffizienz führt.

[0066] Die nach Entfernung des (restlichen) Lignins erhaltende Lösung bietet ferner Möglichkeiten, das entfernte Lignin zu isolieren und zu nutzen.

[0067] Die Delignifizierungseffizienz ist wie folgt definiert:

$$\text{Delignifizierungseffizienz} = \frac{(\text{Startwert Kappa} - \text{Endwert Kappa}) \times 100}{\text{Startwert Kappa}}$$

[0068] Der Kappa-Wert ist ein Maß für den Restligningehalt des Zellstoffs.

[0069] Die Entfernung des (restlichen) Lignins in einer Variante gemäß Massnahme c) in einem Verfahren der vorliegenden Erfindung unter Verwendung von Sulfit, z.B. Natriumsulfit, wird bei einer Temperatur von 90 °C bis 150 °C, bevorzugt von 120 °C bis 140 °C, durchgeführt.

[0070] Es wurde überraschenderweise herausgefunden, dass eine bessere Delignifizierung unter alkalischen Bedingungen stattfindet. Sulfit, wie Natriumsulfit, wird bevorzugt in einer Menge von 10 bis 100 Gew.-%, insbesondere bevorzugt 20 Gew.-%, bezogen auf die Trockenmasse, eingesetzt. Als Base wird eine anorganische Base, bevorzugt ein Hydroxid, z.B. Natronlauge, in einer Konzentration von 0,1 bis 3,0 Gew.-%, bezogen auf die Trockenmasse, verwendet. Damit kann ein optimaler pH-Wert von 9 bis 13 eingestellt werden. Zudem kann in einer Ausführungsform des Verfahrens ein Anthrachinonderivat, bevorzugt Natriumanthraquinon-2-sulfonat, in einer Menge vorzugsweise von 0,05 bis 5 Gew.-%, insbesondere bevorzugt in einer Menge von 0,1 bis 1 Gew.-%, am meisten bevorzugt in einer Menge von 0,5 Gew.-% bezogen auf die Trockenmasse als Mediator hinzugegeben werden, um die Delignifizierungseffizienz zu erhöhen.

[0071] In einer anderen Variante des Verfahrens gemäß vorliegender Erfindung gemäß Massnahme c) kann das (restliche) Lignin mittels Sauerstoff-Behandlung bei einer Temperatur von 60 bis 130°C, bevorzugt von 80°C bis 100°C, besonders bevorzugt bei 90°C entfernt werden. Dabei wird eine anorganische Base, z.B. ein Hydroxid, wie Natronlauge, in einer Menge von 1,0 bis 10,0 Gew.-%, bevorzugt in einer Menge von 6 Gew.-%, bezogen auf die Trockenmasse, eingesetzt. Bei entsprechenden Sauerstoffbleiche wird ein Sauerstoffdruck, vorzugsweise von 1 bis 20 bar, besonders bevorzugt 10 bar, eingesetzt. Zudem wird in einer Ausführungsform dieses Verfahrens ein Anthrachinonderivat, bevorzugt Natriumanthraquinon-2-sulfonat, in einer Menge von 0,05 bis 5 Gew.-%, bevorzugt in einer Menge von 0,1 und 1 Gew.-%, insbesondere bevorzugt in einer Menge von 0,5 Gew.-% bezogen auf die Trockenmasse als Mediator hinzugegeben. Überraschenderweise wurde herausgefunden, dass eine Ausführungsform, in der eine wässrige Lösung mit 0,1 bis 60 Vol-% Alkohol, bevorzugt 1 bis 5 Vol.-%, insbesondere bevorzugt 3 Vol.-% eingesetzt wird, eine verbesserte Delignifizierungseffizienz ergibt.

[0072] Zur Erreichung einer angestrebten Delignifizierungseffizienz bei der Entfernung von restlichem Lignin des nach der Abtrennung von Hemicellulose und Lignin erhaltenen Zellstoffs können die jeweiligen prozentuellen Zusammensetzungen aller Delignifizierungskomponenten sowie die Reaktionsparameter Temperatur, Reaktionsdauer und Feststoffkonzentration angepasst werden.

[0073] Zellstoff, der gemäß vorliegender Erfindung hergestellt wurde, zeichnet sich z.B. mit der durch das Verfahren gemäß vorliegender Erfindung erreichbaren Kappazahl und Viskosität aus.

[0074] In einen anderen Aspekt wird Zellstoff, herstellbar, insbesondere hergestellt, nach einem Verfahren der vorliegenden Erfindung offenbart.

[0075] Mit den nachfolgenden Beispielen wird der Einfluss des Ethanol- und des Mediator-Gehalts, sowie der Reaktionsdauer auf die Delignifizierungseffizienz aufgezeigt.

[0076] In den nachfolgenden Beispielen sind alle Temperaturen in °C angegeben.

Beispiel 1

a) Aufschluss

[0077] Weizenstroh (21,0 Gew.-% Ligningehalt, 20,9 Gew.-% Xylangehalt, 36,8 Gew.-% Cellulosegehalt bezogen auf die Trockenmasse) wird auf eine Partikelgröße von 2 mm mit einer Ultrazentrifugalmühle zerkleinert. Das zerkleinerte Stroh wird in einer Mischung aus Wasser, Ethanol (Alkoholgehalt 60 Vol.-%) und Natronlauge (8 Gew.-% bezogen auf Trockenmasse) suspendiert. Die Mischung wird bei konstanter Temperatur von 70 °C für 18 Stunden mechanisch gerührt. Anschließend wird der erhaltene Feststoff abgepresst und mit ausreichender Menge Wasser gewaschen, wobei ein mit Cellulose und Hemicellulose angereichertes Material erhalten wird. Ausbeute und wichtige Parameter vom erhaltenden Material sind unten in der Tabelle 2 dargestellt.

Tabelle 2

	Aufschlussparameter
Feststoffausbeute	60,1 ± 3,1 %
Delignifizierung	78 ± 6 %
Ligningehalt des Feststoffs	8,2 ± 1,1 %
Delignifizierung	75 ± 5 %
Extrahiertes Lignin pro 100 g Weizenstroh	15,8 ± 1,18 g
Extrahierter Zucker pro 100 g Weizenstroh	1,4 ± 0,4 g

b) Dexylanierung (chemisch und enzymatisch)

[0078] Mit Cellulose und Hemicellulose angereichertes Material aus a) (ca. 58,2 Gew.-%

[0079] Cellulosegehalt, ca. 36,9 Gew.-% Xylangehalt, ca. 8,2 Gew.-% Ligningehalt) wird in einer zweistufigen Sequenz dexylanisiert. Das Material wird dazu zunächst in einer auf 30°C temperierten 10 %-igen Natronlauge bis zu einem Trockenmasseanteil von 10 Gew.-% suspendiert und bei dieser Temperatur für 30 Minuten gerührt. Nach dieser Zeit wird die homogene Mischung abfiltriert und mit verdünnter Salzsäure und Wasser neutralgewaschen. Der erhaltene Filterkuchen wird in einer 50 mm Acetatpufferlösung bis zu einem Feststoffanteil von 10 % bezogen auf die Trockenmasse suspendiert, woraufhin der pH-Wert auf 5 korrigiert wird. Zu dieser Mischung werden 150 U Pentopan BG™ pro g

Zellstoff hinzugegeben, woraufhin die Suspension für 72 Stunden auf 50°C erhitzt wird. Danach wird die wässrige Phase abgepresst und mit der doppelten Menge an Wasser gewaschen, wobei die Pulpe erhalten wird. Es wurde eine Feststoffausbeute von 75% der eingesetzten Trockenmasse erhalten. Die wichtige Parameter der Pulpe sind unten in Tabelle 3 zusammengestellt.

Tabelle 3

Parameter	Zusammensetzung
Cellulose	80,9 %
(Rest)xylan	2,2 %
Asche	1,0 %
(Rest)lignin	10,4 %
(Rest)arabinan	0,7 %
Andere Zucker und Uronsäuren	1,8 %
MW Cellulose	2200 kDa
Kristallform	Cellulose I + II
Kappazahl	57,6
CuEn Viskosität	694 ml/g
Polymerisationsgrad	1850
Weißgrad	32,6 % ISO

c) Delignifizierung

[0080] Die Pulpe aus b) wurde im Wasser bis zu einem Trockenmasseanteil von 4 Gew.-% suspendiert. 7,6 Gew.-% NaOH und 0,5 Gew.-% Mg^{2+} bezogen auf die Trockenmasse des Zellstoffs wurden der Reaktionsmischung zugesetzt. Die Delignifizierung wurde unter O_2 Druck von 10 bar und bei Temperatur von 90°C während 4 Stunden durchgeführt. Danach wurde die Pulpe mit einer ausreichenden Menge Wasser gewaschen und getrocknet. Anschließend wurde die Kappa-Zahl und Viskosität bestimmt.

Beispiel 2

[0081] Aufschluss und Dexylanierung wurden wie im Beispiel 1 durchgeführt. Durchführung und Ansatz der Delignifizierung entsprechen Beispiel 1a), außer, dass anstatt Wasser eine 3 %ige wässrige Ethanollösung als Reaktionsmedium verwendet wurde.

Beispiel 3

[0082] Aufschluss und Dexylanierung wurden wie in Beispiel 1 durchgeführt. Durchführung und Ansatz der Delignifizierung entsprechen Beispiel 1, wobei aber bei der Delignifizierung zusätzlich 6,3 Gew.-% Anthrachinon-2-sulfonsäure Natriumsalz Monohydrat bezogen auf die gesamte getrocknete Masse als Mediator hinzugegeben wurden.

Beispiel 4

[0083] Aufschluss und Dexylanierung wurden wie in Beispiel 1 durchgeführt. Durchführung und Ansatz der Delignifizierung entsprechen Beispiel 3, außer dass anstatt Wasser eine 3 %ige wässrige Ethanollösung als Reaktionsmedium verwendet wurde.

Beispiel 5

[0084] Aufschluss und Dexylanierung wurden wie in Beispiel 1 durchgeführt. Durchführung und Ansatz der (Rest)delignifizierung entsprechen Beispiel 3, außer dass die Reaktionszeit auf 16 Stunden verlängert wurde.

Beispiel 6

[0085] Aufschluss und Dexylanierung wurden wie in Beispiel 1 durchgeführt. Durchführung und Ansatz der (Rest)delignifizierung entsprechen Beispiel 5, außer dass anstatt Wasser eine 3%-ige Ethanol-Wasser-Mischung als Reaktions-

medium verwendet wurde.

Beispiel 7

[0086] Aufschluss und Dexylanierung wurden wie in Beispiel 1 durchgeführt. Die Pulpe wurde zur Delignifizierung im Wasser bis zu einem Trockenmasseanteil von 4 Gew.-% suspendiert und mit 64 Gew.-% Natriumsulfit und 1,5 Gew.-% Natriumhydroxid in Gegenwart von 2,0 Gew.-% Anthrachinon-2-sulfonsäure Natriumsalz Monohydrat bezogen auf die Trockenmasse der Pulpe umgesetzt. Die Reaktionszeit betrug 1 Stunde bei einer Temperatur von 130°C. Nach der Delignifizierung wurde die Pulpe mit einer ausreichenden Menge Wasser gewaschen und getrocknet. Anschließend wurde die Kappa-Zahl und Viskosität bestimmt.

Beispiel 8

[0087] Die nach dem Beispiel 7 hergestellte Pulpe wurde mit Sauerstoff und Alkali gebleicht. Die Reaktionsdurchführung und der Reaktionsansatz waren wie im Beispiel 4 für die Delignifizierung beschrieben.

Beispiel 9

[0088] Aufschluss und Dexylanierung wurden wie in Beispiel 1 durchgeführt. Durchführung und Ansatz der Delignifizierung entsprechen Beispiel 7, außer dass die Reaktion bei Temperatur von 140°C während 3 Stunden durchgeführt wurde.

Beispiel 10

[0089] Die nach dem Beispiel 9 hergestellte Pulpe wurde mit Sauerstoff und Alkali gebleicht. Die Reaktionsdurchführung und der Reaktionsansatz entsprachen den in Beispiel 4 bezüglich der Delignifizierung beschriebenen Angaben.

[0090] Die Kappa-Zahlen und Viskositätsergebnisse der einzelnen Delignifizierungsmethoden sind unten in Tabelle 4 dargestellt.

Der Kappa-Wert wird nach DIN 54357 bestimmt und ist ein Maß für den (Rest)ligningehalt des Zellstoffs. Die Viskositätsbestimmung wurde in 0,5 m wässriger Kupferethyldiamin-Lösung (CuEn) mit einem Ubbelohde-Kapilarviskosimeter nach einer vereinfachten Versuchsdurchführung vorgenommen, wobei dieselbe Kapillare für Probe und Blindwert verwendet wurde (SCAN-C 15:62, SCAN-C 16:62 und SCAN-CM 15:88).

[0091] Wie man aus Tabelle 4 unten erkennen kann, konnte eine deutlich stärkere Reduktion der Kappa-Zahl in den Versuchen erreicht werden, in denen EtOH von Anfang an zugesetzt wurde. Die Delignifizierungseffizienz ist hierbei überraschenderweise wesentlich stärker als bei vergleichbaren Bleichprozessen von Kraft-Zellstoff.

Tabelle 4

	Kappa, mL	Delignifizierungseffizienz, %	Viskosität, mL/L
Beispiel 1	31,8	44,5	699
Beispiel 2	27,8	51,5	740
Beispiel 3	28,3	50,6	717
Beispiel 4	24,7	56,9	758
Beispiel 5	18,1	68,4	715
Beispiel 6	14,6	74,5	736
Beispiel 7	29,7	48,2	915
Beispiel 8	9,7	83,1	809
Beispiel 9	19,4	66,3	971
Beispiel 10	7,7	86,6	843

[0092] Wenn die Pulpe vor der Sauerstoffbleiche zusätzlich mit Na₂SO₃ delignifiziert wurde, konnte überraschenderweise eine wesentlich niedrigere Kappa-Zahl von 7,7 ml nach zwei Bleichschritten erreicht werden, was insgesamt einer Delignifizierung von 86,6 % entspricht. Im Vergleich zu nur mit Sauerstoff gebleichtem Zellstoff (Beispiel 6) besteht eine Kappa-Zahldifferenz von ca. 6,9 ml. Diese Differenz ist bedeutsam im Hinblick auf die industrielle Anwendung, wenn man bedenkt, dass allgemein bei niedriger Kappa-Zahl die Ligninentfernung schwieriger ist und teure selektive Delignifizierungsreagenzien benötigt werden. Darüber hinaus ist die Viskosität des in einem zweistufigen Verfahren deligni-

fizierten Zellstoffs höher als die von Zellstoff, der nur mit Sauerstoff gebleicht wurde. Beispielsweise wurde die nach dem Beispiele 10 hergestellte Pulpe weiterhin mit Peroxyessigsäure gebleicht. Peroxyessigsäure wurde in einer Menge von 10 Gew.-%, bezogen auf Trockenmasse, eingesetzt. Die Stoffdichte betrug 4%, die Temperatur 70°C. Nach einer Reaktionszeit von 3 Stunden wurde der Zellstoff mit einer ausreichenden Menge Wasser gewaschen und getrocknet. Anschließend wurde eine Kappa-Zahl von 1,2 ml gemessen.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Gewinnung von Zellstoff mit niedrigem Ligningehalt, **gekennzeichnet durch** eine Kombination der Massnahmen, dass

a) lignocellulosisches Material mit einer wässrigen Lösung, welche einen C₁₋₆-Alkohol enthält und einen pH-Wert von 10 bis 14 aufweist, bei einer Temperatur unter 100°C behandelt wird, worauf die wässrige Lösung, in der Lignin, das aus der Lignocellulose abgespalten wurde, gelöst vorliegt, vom Feststoff, der ein mit Cellulose und Hemicellulose angereichertes Material darstellt, abgetrennt wird,

b) Hemicellulose aus dem mit Cellulose und Hemicellulose angereicherten Material aus a) entfernt wird,

c) das in b) erhaltene Material, das mit Hemicellulose angereichert ist, in wässriger alkalischer Lösung mit einem Alkali-, Erdalkali- oder Ammoniumsulfid, insbesondere Na₂SO₃, und gegebenenfalls zusätzlich mit Sauerstoff behandelt wird, wobei Lignin in Lösung geht und Zellstoff mit niedrigem Ligningehalt erhalten wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** in b) Hemicellulose aus dem mit Cellulose und Hemicellulose angereicherten Material aus a) durch Behandlung mit mindestens einem kohlenhydratspaltenden Enzym in Lösung gebracht wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** in b) Hemicellulose aus dem mit Cellulose und Hemicellulose angereicherten Material aus a) durch Behandlung mit wässriger alkalischer Lösung bei einer Temperatur von 20°C bis 50°C, bevorzugt von 25°C bis 35°C, in Lösung gebracht wird.

4. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** in b) Hemicellulose aus dem mit Cellulose und Hemicellulose angereicherten Material aus a) sowohl durch Behandlung mit wässriger alkalischer Lösung bei einer Temperatur von 20°C bis 50°C, bevorzugt von 25°C bis 35°C, als auch durch Behandlung mit mindestens einem kohlenhydratspaltenden Enzym in Lösung gebracht wird.

5. Verfahren nach Anspruch einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** in c) bei der Behandlung mit Alkali-, Erdalkali- oder Ammoniumsulfid eine Temperatur von 90°C bis 150°C, bevorzugt von 120°C bis 140°C verwendet wird.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** in c) eine Temperatur von 60°C bis 130°C, bevorzugt von 80°C bis 100°C verwendet wird, wenn Sauerstoff eingesetzt wird.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** als lignocellulosisches Material Stroh, Bagasse, Energiegräser, insbesondere Elefantengras, Switchgras, und/oder Spelzen, insbesondere Deckspelzen, eingesetzt wird.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** das lignocellulosische Material in der wässrigen Lösung in einer Stoffdichte von 3 bis 30 Gew.-% bezogen auf die Trockenmasse vorliegt.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** in c) ein Anthrachinonderivat, bevorzugt Natriumanthraquinon-2-sulfonat, in einer Menge von 0.05 bis 5 Gew.-%, bevorzugt in einer Menge von 0,1 bis 1 Gew.-%, insbesondere bevorzugt in einer Menge von 0,5 Gew.-% bezogen auf die Trockenmasse als Mediator hinzugegeben wird.

Claims

1. A method for the production of cellulose having a low lignin content **characterized by** a combination of the measures that

a) a lignocellulosic material is treated with an aqueous solution comprising a C₁₋₆-alcohol and having a pH from 10 to 14 at a temperature of below 100°C, whereupon the aqueous solution, in which lignin split off from the lignocellulose is present in dissolved form, is separated from the solid which represents a material enriched with cellulose and hemicellulose,

b) hemicellulose is removed from the material of a) enriched with cellulose and hemicellulose,

c) the material obtained in b), which is hemicellulose depleted, is treated with an alkali sulfite, an alkaline earth sulfite or ammonium sulfite, in particular Na₂SO₃, and, optionally, in addition with oxygen in aqueous alkaline solution, whereby lignin dissolves and cellulose having a low lignin content is obtained.

2. Method according to claim 1, **characterized in that** in b) hemicellulose is solubilized from the material of a) enriched with cellulose and hemicellulose by treatment with at least one carbohydrate-cleaving enzyme.

3. Method according to claim 1, **characterized in that** in b) hemicellulose is solubilized from the material of a) enriched with cellulose and hemicellulose by treatment with an aqueous alkaline solution at a temperature from 20°C to 50°C, preferably from 25°C to 35°C.

4. Method according to claim 1, **characterized in that** in b), hemicellulose is solubilized from the material of a) enriched with cellulose and hemicellulose both by treatment with an aqueous alkaline solution at a temperature from 20°C to 50°C, preferably from 25°C to 35°C, and by treatment with at least one carbohydrate-cleaving enzyme.

5. Method according to any one of claims 1 to 4, **characterized in that** in c) a temperature from 90°C to 150°C, preferably from 120°C to 140°C, is applied if alkali sulfite, an alkaline earth sulfite or ammonium sulfite is used for the treatment.

6. Method according to any one of claims 1 to 4, **characterized in that** in c) a temperature from 60°C to 130°C, preferably from 80°C to 100°C, is applied if oxygen is used.

7. Method according to any one of claims 1 to 6, **characterized in that** straw, bagasse, energy grasses, in particular elephant grass, switch grass, and/or husks, in particular lemmas, are used as a lignocellulosic material.

8. Method according to any one of claims 1 to 7, **characterized in that** the lignocellulosic material is provided in the aqueous solution at a consistency of from 3 to 30% by weight, based on the dry matter.

9. Method according to any of claims 1 to 8, **characterized in that** in c) an anthraquinone derivative, preferably sodium anthraquinone-2-sulfonate, is added as a mediator in an amount from 0.05 to 5% by weight, preferably in an amount from 0.1 to 1% by weight, particularly preferably in an amount of 0.5% by weight, based on the dry matter.

Revendications

1. Procédé d'obtention de matière cellulosique à faible teneur en lignine, **caractérisé par** une combinaison d'opérations consistant à :

a) traiter de la matière lignocellulosique avec une solution aqueuse qui contient un alcool en C₁₋₆ et présente un pH de 10 à 14, à une température inférieure à 100°C, à la suite de quoi la solution aqueuse dans laquelle se trouve de la lignine sous forme dissoute, qui a été clivée à partir de la lignocellulose, est séparée de la matière solide qui constitue une matière enrichie en cellulose et en hémicellulose,

b) éliminer l'hémicellulose de la matière enrichie en cellulose et en hémicellulose provenant de l'étape a),

c) traiter la matière obtenue à l'étape b) qui est appauvrie en hémicellulose, dans une solution aqueuse alcaline avec un sulfite d'alcalin, d'alcalino-terreux ou d'ammonium, en particulier du Na₂SO₃, et le cas échéant en plus avec de l'oxygène, dans lequel la lignine est solubilisée et de la matière cellulosique à faible teneur en lignine est obtenue.

2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que**, à l'étape b), l'hémicellulose est solubilisée à partir de la matière enrichie en cellulose et en hémicellulose provenant de l'étape a) par traitement avec au moins une enzyme de clivage des hydrates de carbone.

3. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que**, à l'étape b), l'hémicellulose est solubilisée à partir de la

matière enrichie en cellulose et en hémicellulose provenant de l'étape a) par traitement avec une solution aqueuse alcaline à une température de 20°C à 50°C, de préférence de 25°C à 35°C.

4. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que**, à l'étape b), l'hémicellulose est solubilisée à partir de la matière enrichie en cellulose et en hémicellulose provenant de l'étape a) aussi bien par traitement avec une solution aqueuse alcaline à une température de 20°C à 50°C, de préférence de 25°C à 35°C, que par traitement avec au moins une enzyme de clivage des hydrates de carbone.
5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, **caractérisé en ce que**, à l'étape c), une température de 90°C à 150°C, de préférence de 120°C à 140°C, est utilisée lors du traitement avec le sulfite d'alcalin, d'alcalino-terreux ou d'ammonium.
6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, **caractérisé en ce que**, à l'étape c), une température de 60°C à 130°C, de préférence de 80°C à 100°C, est utilisée quand de l'oxygène est mis en oeuvre.
7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, **caractérisé en ce que** de la paille, de la bagasse, des herbes énergétiques, en particulier les herbes à éléphants, le panic érigé, et/ou les balles, en particulier les glumelles, sont mis en oeuvre comme matière lignocellulosique.
8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, **caractérisé en ce que** la matière lignocellulosique se présente en solution aqueuse en une densité de 3 à 30 % en poids par rapport à la matière sèche.
9. Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, **caractérisé en ce que**, à l'étape c), un dérivé d'anthraquinone, de préférence du 2-sulfonate d'anthraquinone sodique, est ajouté comme médiateur en une quantité de 0,05 à 5 % en poids, de préférence en une quantité de 0,1 à 1 % en poids, particulièrement préférentiellement en une quantité de 0,5 % en poids, par rapport à la matière sèche.

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- US 6946057 B2 [0008]
- US 3954553 A [0009]
- US 8038842 B [0012]
- US 3630832 A [0013]
- EP 1375734 A [0014]
- DE 10323376 [0015]
- US 296935 A [0017]
- US 20110073264 A1 [0018]
- US 20110067829 A1 [0019]
- US 6613192 B1 [0020]
- US 7824521 B2 [0021]
- US 7520958 B2 [0022]
- US 6153052 A [0023]
- US 7828930 B2 [0023] [0024]
- US 6143130 A [0024]
- EP 0468016 A [0025]
- US 6576084 B1 [0026]
- WO 8201568 A [0031]
- WO 2011014894 A [0034] [0035]
- WO 2012027767 A [0034]
- WO 2010124312 A [0035]
- WO 2005118923 A1 [0036]
- US 20100021975 A1 [0036]
- AT 503624 [0036]
- EP 1025305 A [0037]
- US 4560437 A [0038]
- EP 0524127 A [0040]
- US 5609723 A [0041]
- US 6923887 B [0041]
- US 4004967 A [0042]

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- **G. A. SMOOK.** Handbook for Pulp & Paper Technologies. Angus Wilde Publications, 1992 [0006]
- **S. BRUDIN ; P. SCHOENMAKER.** *J. Sep. Sci.*, 2010, vol. 33, 439-452 [0016]
- **MARTON J.** Lignins; Occurrence, formation, structure and reactions. Wiley-Interscience, 1971, 666 [0017]
- Developments in organosolv pulping. **H. HERGERT.** Environmentally friendly technologies for the pulp and paper industry. John Wiley & Sons Inc, 1998, 5-68 [0028]
- **C. ARATO ; E.K. PYE ; G. GJENNESTAD.** The Lignol approach to biorefining of woody biomass to produce ethanol and chemicals. *Appl. Biochem. Biotechnol.*, 2005, vol. 121-124, 871-882 [0029]
- **E.K. PYE ; J. H. LORA.** The Allcell Process - A Proven Alternative to Kraft Pulping. *TAPPI Journal*, Marz 1991, 113-117 [0030]
- **EL-SAKHAWY et al.** Organosolv pulping, (3), ethanol pulping of wheat straw. *Cellul. Chem. Technol.*, 1996, vol. 30, 281-296 [0032]
- Oxidation of Lignin Using Aqueous Polyoxometalates in the Presence of Alcohols. *ChemSusChem*, 2008, vol. 1, 763-769 [0039]