



AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 13 K / 261 645 8

(22) 05.04.84

(44) 22.05.85

(71) Institut für Forstwissenschaften Eberswalde, 1300 Eberswalde-Finow 1, Alfred-Möller-Straße, DD
(72) Müller, Ernst, Dr. Dipl.-Ing.; Poller, Siegfried, Dr. Dipl.-Chem. Dipl.-Forsting.; Buchwald, Marlene, Dr.; Kletzin, Jörg, Dipl.-Ing., DD

(54) Verfahren zur Gewinnung von xylosereichen Hydrolysaten mit erhöhter Zuckerkonzentration aus hemi-cellulosehaltigen Rohstoffen

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum hydrolytischen Abbau von pflanzlichen Rohstoffen (insbesondere auch von rindenhaltigen Laubholzresten), die xylanreiche Hemicellulosen enthalten, in stark verdünnten Mineralsäuren. Zur Gewährleistung einer ausreichenden Hydrolysatreinheit wird der Rohstoff mit sehr verdünnter Ammoniaklösung vorbehandelt und die Flüssigkeit abgepreßt. Die anschließende Hydrolyse erfolgt mit verdünnter Mineralsäure (meist Schwefelsäure) bei 100 °C unter Normaldruck bzw. bei 110–130 °C und entsprechendem Druck. Das Hydrolysat wird abgepreßt und der Rückstand mit Frischsäure gewaschen. Das Hydrolysat dient nach Vereinigung mit der Waschsäure mehrmals als Hydrolysenreagens für den vorbehandelten Rohstoff. Nach dem letzten Einsatz wird das Hydrolysat in Gegenwart des Hydrolysenrückstandes neutralisiert und teilentfärbt. Die Feststoffe werden abgepreßt und mit Wasser nachgewaschen. Aus der aufkonzentrierten Lösung kann Xylose isoliert oder nach Hydrierung Xylitol gewonnen werden.

1

Titel der Erfindung

Verfahren zur Gewinnung von xylosereichen Hydrolysaten mit erhöhter Zuckerkonzentration aus hemicellulosehaltigen Rohstoffen

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung beinhaltet ein Verfahren aus hydrolytischen Abbau vorbehandelter xylanreicher pflanzlicher Rohstoffe in verdünnten Säuren zur Gewinnung von zuckerhaltigen Lösungen, die für die Gewinnung von kristalliner Xylose oder kristallinem Xylitol geeignet sind.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es gibt zahlreiche technische Lösungen, die die Hydrolyse pentosanhaltiger Rohstoffe mit verdünnten Mineralsäuren, seltener mit verdünnten organischen Säuren, beinhalten und die Gewinnung von kristalliner Xylose oder von kristallinem Xylitol anstreben. Als Rohstoffe dienen Einjahrespflanzen oder rindenfreies Laubholz. Ein pentosanreicher Sirup ist nach CS Pat. 181485 auch aus Buchenrinde darstellbar.

Hydrolysiert wird gewöhnlich mit frisch angesetzter Säure. Die erzielten Zuckerkonzentrationen in den Hydrolysaten liegen meist bei 2 - 5 %. Da bei der Hydrierung zu Xylitol Konzentrationen um 40 %, für die Xylosekristallisation sogar um 80 % benötigt werden, erfordert die Aufkonzentrierung erhebliche Energiemengen. Es gibt international unterschiedliche Bemühungen, Hydrolysate mit höheren Zuckerkonzentrationen herzustellen. Bei Hydrolysenverfahren mit konzentrierter Salzsäure (US-Pat. 2474669) bzw. mit Schwefeldioxidlösungen (DE-AS 2338450) ist die einmalige Anwendung der Hydrolysate als Hydrolysenreagens vorgeschlagen worden. Von einem mehrfachen Einsatz wird, offensichtlich wegen der zunehmenden Verunreinigung der Hydrolysate und der Gefahr der Zuckerzersetzung, abgesehen. Zur Gewährleistung der Hydrolysatreinheit durch Einschränkung der Zuckerzersetzung ist bei Hydrolyse mit Frischsäure der Zusatz geringer Mengen eines niedermolekularen Alkohols empfohlen worden (SU-Pat. 755925).

Das Hydrolysat wird nach der Abtrennung von Vorhydrolysenrückstand neutralisiert. Am Neutralpunkt färbt es sich intensiv dunkel. Zur Einschränkung der Dunkel-färbung wird vorgeschlagen, nur bis pH 5,5 - 6,5 zu neutralisieren und die restlichen Wasserstoffionen durch Ionenaustausch zu entfernen. Über den Einfluß des anwesenden Cellolignins auf die Farbintensität der Hydrolysate sind keine Veröffentlichungen bekannt geworden.

Nach der Neutralisation wird der Niederschlag z.B. mittels Schneckenpressen (DE-OS 2553647; DE-OS 2729919) abgetrennt und das Hydrolysat sodann meist durch Aktivkohle entfärbt. Die Aktivkohle wird abgeschieden und die Lösung anschließend entionisiert.

Die Hydrolysataufbereitung beinhaltet also 2 - 3 Trennoperationen, die nach jeder Stufe mit Hydrolysatverlusten verbunden sind.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist ein Hydrolysenverfahren in stark verdünnter saurer Lösung, das es gestattet, hemicellulosehaltige Rohstoffe, darunter besonders auch rindenhaltige Laubholzabfälle, zur Herstellung relativ konzentrierter xylosehaltiger Lösungen als Ausgangspunkt für die Gewinnung von kristalliner Xylose oder von kristallinem Xylitol einzusetzen. Damit soll eine rationelle und möglichst energie-günstige Umwandlung der pflanzlichen Rohstoffe in hochwertige Produkte ermöglicht werden.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Erfindungsgemäß wird die Zielstellung dadurch erreicht, daß die hemicellulosehaltigen Rohstoffe zunächst mit 0,01 bis 0,5%iger Ammoniaklösung 30 min bei Raumtemperatur vorbehandelt und sodann die Hydrolyse mit 2 - 5%iger Schwefelsäure bei mehrfacher Wiederverwendung des Hydrolysates als Hydrolysenreagens durchgeführt wird.

Dazu wird das von der Vorbehandlung noch feuchte Material im Reaktor mit der Schwefelsäure im Verhältnis Trockensubstanz zu Flüssigkeit von 1 : 5 bis 1 : 8 zwischen 2 und 5 h auf 100 °C erhitzt, wobei zur Vermeidung von Flüssigkeitsverlusten die Brüendämpfe kondensiert werden. Die freiwerdende Energie dient zur Vorwärmung der Frischsäure.

Eine andere Ausführungsvariante besteht in der Hydrolyse des vorbehandelten Materials unter mäßig erhöhtem Druck bei Temperaturen von 110 - 130 °C und einer Schwefelsäurekonzentration von 0,5 - 2,0 % in 1 - 3 h. Zur Einschränkung der Zuckerzersetzung kann in bekannter Weise der Frischsäure 0,2 % eines niedermolekularen Alkohols zugesetzt werden.

Hydrolysat und Celloligninrückstand werden mittels Schneckenpresse so getrennt, daß der Rückstand nicht mehr als 40 % Feuchte enthält. Das Hydrolysat wird in einem wärmeisolierten Behälter zwischengelagert und der Rückstand mit vorgewärmter Frischsäure (Verhältnis 1 : 2) gewaschen und abgepreßt. Das mit der Waschsäure vereinigte Hydrolysat dient gegebenenfalls nach erneutem Ethanolzusatz als Hydrolysenreagens für die zweite Charge vorbehandelter Späne. Hydrolyse, Trennung und Waschung erfolgen analog zur ersten Kochung.

Die resultierende Waschsäure wird mit dem Hydrolysat vereinigt und mit dieser Lösung die dritte Charge vorbehandelter Späne hydrolysiert. Bei einer vierten Rohstoffcharge kann entsprechend verfahren werden.

Der mehrfache Einsatz der Hydrolysate als Hydrolysenreagens wird durch die Vorbehandlung der Rohstoffe ermöglicht, wodurch Bestandteile (Harze, Farbstoffe usw.) herausgelöst werden, welche die Hydrolysatqualität beeinträchtigen würden. Eine mehr als dreimalige Anwendung des Hydrolysates als Hydrolysenreagens ist wegen der zunehmenden Zuckerzersetzung nicht effektiv.

Es wurde gefunden, daß die am Neutralpunkt eintretende Dunkelfärbung weniger intensiv ist, wenn in Gegenwart des Hydrolysenrückstandes neutralisiert und die Neutralisation bei pH 5,5 - 6,5 abgebrochen wird. Bei der dritten oder vierten Charge (1. Charge Frischsäureeinsatz) wird deshalb das Hydrolysat in Gegenwart des Hydrolysenrückstandes mit Calciumhydroxid unter Rühren auf etwa

pH 6 neutralisiert, zur weiteren Teilentfärbung Aktivkohle zugesetzt (1 % bezogen auf Flüssigkeitsmenge), der Feststoffanteil nach gründlicher Durchmischung mit einer Schneckenpresse abgetrennt, der Rückstand zweimal mit Wasser (Verhältnis 1 : 2) gewaschen und jeweils gründlich abgepreßt. Das Waschwasser wird zur Herstellung von Frischsäure eingesetzt. Die Entionisierung des Filtrates erfolgt mit einem stark sauren Kationenaustauscher und einem schwach basischen Anionenaustauscher. Durch den Mehrfacheinsatz des Hydrolysates ist nur etwa ein Drittel der Flüssigkeitsmenge zu neutralisieren, entfärben und entionisieren.

Die so gewonnenen Hydrolysate haben Zuckerkonzentrationen zwischen 7 und 10 %. Sofern nicht eine mikrobiologische Weiterverarbeitung vorgesehen ist, werden sie zur Gewinnung von Xylitol bei 40 °C mittels Vakuum auf eine Xylosekonzentration von mindestens 40 % gebracht. Diese Substrate können mit einem speziellen Nickelkatalysator bei 120 - 135 °C unter einem Druck von 20 MPa nahezu vollständig hydrolysiert werden. Die gereinigte und entfärbte Polyollösung wird auf mindestens 70 % konzentriert und das Rohxylitol auskristallisiert. Nach Umkristallisation mit Ethanol erhält man reines Xylitol.

Wird Xylose als Endprodukt angestrebt, konzentriert man das gereinigte Hydrolysat auf einen Zuckergehalt von etwa 80 %. Aus dem Sirup kristallisiert Rohxylose, die in der üblichen Weise umkristallisiert wird.

Ausführungsbeispiel

Industrielle Buchensägespäne werden mit einer 0,05%igen Ammoniaklösung im Verhältnis 1 : 4 bei Raumtemperatur 30 min gut durchmischt und die Vorbehandlungsflüssigkeit abgepreßt. Hydrolysiert wird unter Zusatz von 0,2 % Ethanol mit 3%iger Schwefelsäure (Flotte 1 : 7) 3 h bei 100 °C bzw. 2 h mit 1%iger Schwefelsäure bei 120 °C. Nach der Trennung von Hydrolysat und Rückstand

mit vorgewärmter Frischsäure und setzt das mit der Waschsäure vereinigte Hydrolysat gegebenenfalls nach erneutem Ethanolzusatz als Hydrolysenreagens ein. Die Bearbeitung einer dritten und vierten Charge erfolgen analog. Unabhängig davon, ob mit Frischsäure oder mit Hydrolysat gekocht wird, beträgt der Holzabbau 29 - 30 % und der Pentosanabbau 70 - 80 %. Die Zuckerkonzentration im Hydrolysat erhöht sich z.B. von 2,6 % nach Frischsäurehydrolyse auf 9,4 % nach dreifachem Hydrolysateinsatz.

Nach der Hydrolyse der vierten Charge wird mit Calciumhydroxid in Gegenwart des Hydrolysenrückstandes auf pH 6 neutralisiert, durch Aktivkohle teilentfärbt, der Feststoff abgepreßt und zweimal mit Wasser gewaschen. Das Waschwasser dient zur Frischsäureherstellung. Nach Entionisierung mit den Ionenaustauschern KPS und AD 41 sowie Aufkonzentrierung werden die Hydrolysate mit dem Katalysator Kontakt 6503 hydriert und die entstehende Polyollösung erneut gereinigt und weiter aufkonzentriert. Das durch Kristallisation und Umkristallisation isolierte Xylitol ist gaschromatographisch rein und hat einen Schmelzpunkt von 92 - 93 °C.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Gewinnung xylosehaltiger Lösungen aus hemicellulosehaltigen Rohstoffen wie Laubholz bzw. rindenhaltigen Laubholzresten, dadurch gekennzeichnet, daß der ammoniakalisch vorbehandelte Rohstoff mit einer stark verdünnten Mineralsäure in Form von Frischsäure oder Hydrolysat unter Normaldruck oder mäßig erhöhtem Druck hydrolysiert wird und die Neutralisation und Teilentfärbung des mehrfach eingesetzten Hydrolysates in Gegenwart des Hydrolysenrückstandes erfolgt.
2. Verfahren nach Pkt. 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Hydrolyse des ammoniakalisch vorbehandelten Rohstoffes in 2 - 5%iger (vorzugsweise 3%iger) Schwefelsäure bei einem Verhältnis Trockensubstanz zu Flüssigkeit von 1 : 5 bis 1 : 8 innerhalb einer Zeitdauer von 2 - 5 h, meist 3 h, bei 100 ° C bzw. mit 0,5 - 2,0%iger Schwefelsäure bei 110 - 130 ° C in 1 - 3 h durchgeführt wird.
3. Verfahren nach Pkt. 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß das primäre Hydrolysat mehrfach als Hydrolysenreagens eingesetzt wird.
4. Verfahren nach Pkt. 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der nach der Hydrolyse abgepreßte Rückstand zur Entfernung der Zucker mit Frischsäure nachgewaschen und die abgepreßte Waschsäure dem Hydrolysat vor dem erneuten Einsatz zugegeben wird.
5. Verfahren nach Pkt. 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das wiederholt eingesetzte Hydrolysat in Gegenwart der noch enthaltenen Feststoffanteile des Hydrolysenrückstandes auf pH 5,5 bis 6,5 neutralisiert und sodann teilentfärbt wird. Anschließend werden alle Feststoffe gemeinsam abgepreßt.