



## (12) PATENTSKRIFT

Patent- og  
Varemærkestyrelsen

---

- (51) Int.Cl<sup>7</sup>: D 21 C 9/12 C 12 S 3/04 C 12 S 3/08
- (21) Patentansøgning nr: PA 1990 02119
- (22) Indleveringsdag: 1990-09-04
- (24) Løbedag: 1989-03-13
- (41) Alm. tilgængelig: 1990-11-07
- (45) Patentets meddelelse bkg. den: 2004-06-28
- (86) International ansøgning nr: PCT/FI89/00045
- (86) International indleveringsdag: 1989-03-13
- (85) Videreførelsesdag: 1990-09-04
- (30) Prioritet: 1988-03-14 FI 881192
- 
- (73) Patenthaver: Genencor International Europe Oy, Kyllikinportti 2, 00240 Helsinki, Finland  
Enso-Gutzeit Oy, 55800 Imatra, Finland
- (72) Opfinder: Mirja Salkinoja-Salonen, Nastolantie 26, FI-00600 Helsinki, Finland  
Marja Vaheri, Lystimaenkuja 1 A, FI-00210 Espoo, Finland  
Marja Koljonen, Poutamaeentie 3 B, FI-00360 Helsinki, Finland
- 
- (74) Fuldmægtig: Larsen & Birkeholm A/S, Skandinavisk Patentbureau, Banegårdspladsen 1, 1570 København V, Danmark
- 

(54) Benævnelse: Fremgangsmåde til blegning af cellulosemasse og anvendelse af enzymer

(57) Sammendrag:

Opfindelsen angår en fremgangsmåde til blegning af cellulosemasse (cellulosepulp) fremstillet af løvtræ, hvori der anvendes chlorholdige blegemidler. Opfindelsens væsentlige træk er, at restchlorindholdet i den blegede pulp reduceres ved, at pulpen underkastes enzymbehandling. Ved enzymbehandlingen fremmes især fjernelsen fra pulpen af chlorbindende ekstraherbare substanser, som forefindes i løvtræpulp. Opfindelsen angår også anvendelsen af enzym til reduktion af restchlorindholdet i bleget cellulosemasse fremstillet af løvtræ. Der tænkes især på cellulosepulp, der oparbejdes til papir eller pap til anvendelse i fødevareemballage, der i almindelighed fjernes ved forbrænding. Reduceret chlorindhold reducerer risikoen for frembringelse af giftig dioxin i forbrændingstrinnet.

## FREMGANGSMÅDE TIL BLEGNING AF CELLULOSEMASSE OG ANVENDELSE AF ENZYMER

### Den kendte teknik

5

Opfindelsen angår en fremgangsmåde til blegning af cellulosepulp, cellulosemasse, indvundet fra løvtræ, i hvilken blegning der anvendes klorholdige kemikalier, samt anvendelse af enzymer til at nedsætte restklorindholdet i bleget cellulosepulp fremstillet af løvtræ.

10

Cellulosemasse, der er indvundet ved især sulfatkogning, er i særlig grad brun, først og fremmest som følge af lignin, der fortsat findes i massen (pulpen). Det antages i dag, at denne restlignin er bundet til hemicellulose med kovalente bindinger. Lignin fjernes ved blegning, hvorved massen gøres anvendelig til papir- og papprodukter af høj kvalitet.

15

Blegning gennemføres sædvanligvis i en flertrins-proces, i hvilken massen skiftevis behandles med oxiderende, lignin-nedbrydende kemikalier, og med kemikalier, der opløser de stoffer, der er dannet som nedbrydningsprodukter. Frem for alt anvendes der som oxiderende kemikalier stoffer, der indeholder klor, såsom ren klorgas, klordioxid eller natrium- eller kaliumhypoklorit skønt andre typer kemiske blegemidler, der ikke indeholder klor, også kendes. Som ekstraktionskemikalier til fjernelse af nedbrydningsprodukterne har alkaliopløsninger været benyttet.

20

25

Under reaktionsforløbet klorinerer de kemikalier, der indeholder klor, lignin såvel som fedt- og harpiksformige syrer, der måtte findes i massen. Derfor resulterer blegeprocessen i dannelse af klorphenoler af lignin, og de ender i blege-spildvandet, der løber fra massen. Klor er endvidere bundet i de rester af lignin og syrer, som stadig findes i cellulosemassen efter afsluttet blegning. I den senere tid er denne restklor i stigende grad blevet anset for en miljøskade i den fase, hvor papir- eller papprodukter, der er fremstillet af massen, ender som affald, hvorfor

30

det må forventes, at der i fremtiden bliver lagt begrænsninger på det tilladelige klorindhold i cellulosemasse. Sådanne restriktioner vil især angå masse til fødevareemballage, der ender i affaldsforbrændingsanlæg og på lossepladser. Dette problem er især alvorligt, hvor det drejer sig om masse fremstillet af løvtræ, for eksempel af birke- eller eucalyptustræ, der har stort indhold af klorbindende ekstraktive stoffer.

#### Formålet med opfindelsen

Det er derfor formålet med opfindelsen at anvise en problemløsning, hvormed restindholdet af klor i bleget cellulosemasse fremstillet af løvtræ kan reduceres i forhold til det nuværende niveau. Dette opnås ifølge opfindelsen ved, at restklorindholdet i den blegede pulp reduceres ved, at massen underkastes en enzymbehandling.

Det er allerede kendt fra tidligere undersøgelser, at det er muligt ved hjælp af enzymer at adskille lignin fra cellulose. Konklusionen heraf er, at når den masse, der fremkommer ved kogeprocessen, først behandles med enzym, kan anvendelsen af klorholdige blegekemikalier i det efterfølgende blegetrin elimineres helt eller delvis. Ifølge opfindelsen er det en erkendelse, at når enzymbehandling kombineres med en blegeproces, der gør brug af klorkemikalier på i hovedsagen almindelig kendt måde, bliver resultatet en cellulosemasse med et restindhold af klor, der er væsentligt reduceret i forhold til, hvad det ville være uden enzymbehandling.

Ifølge krav 2 og 3 kan enzymbehandling udføres i et vilkårligt trin i blegningsprocessen. Massen kan således blive behandlet med enzym i forbindelse med et af processens oxidationstrin eller ekstraktionstrin (ludtrin) eller mellem de respektive trin, forud for blegetrinnene eller først efter disse trin. Det enzym, der anvendes, er fordelagtigt hemicellulase, cellulase, esterese eller en blanding af disse, og som egnede enzymprodukter kan nævnes "Multifekt L 250"

og "Multifect K". Enzymbehandlingens temperatur kan ligge i området fra 10 til 90°C, foretrukket 40-70°C, og pH i området fra 3,0 til 7,5, fortrinsvis 4,0-6,0

5 Et andet af opfindelsen mål er anvendelsen af enzym til reduktion af restklorindholdet i bleget cellulosemasse fremstillet af løvtræ. Egnede enzymer omfatter ifølge krav 4 hemicellulaser, cellulaser og esteraser eller blandinger af disse, for eksempel enzymprodukterne "Multifect L 250" og "Multifect K". Anvendelsen af enzymet sker, som omhandlet i krav 5, på den måde, der fremgår af den ovenanførte beskrivelse af blegefremgangsmåden.

10

Helt specielt vedrører anvendelsen af enzym, som omhandlet i krav 7-9, reduktion af restklorindholdet i bleget cellulosemasse, der skal indgå i fødevareemballage i form af papir eller pap. Dette skyldes de stadigt strammere forholdsregler med hensyn til restklorindhold især for pap- og papirtyper, der ender som affald og som tilføres affaldsforbrændingsanlæg, hvor klorindhold ved afbrændingen kan udvikle giftigt dioxin.

15

De passende enzymaktiviteter (U = aktivitetseenheder) for forskellige enzymkategorier, der kan anvendes ifølge opfindelsen, ligger inden for følgende grænser.

20

#### Hemicellulaser

for eksempel xylanase	0-10 U pr. kg masse <sup>1)</sup>
β-xylosidase	0-20.000 U pr. kg masse <sup>2)</sup>

25

Esteraser: 0-100 000 U pr. kg masse

#### Cellulaser:

Filterpapir aktivitet	0-20.000 U pr. kg masse <sup>3)</sup>
CMC-aktivitet	0-500.000 U pr. kg masse <sup>4)</sup>
β-glucosidase	0-20.000 U pr. kg masse <sup>5)</sup>

30

$\beta$ -glucanase 0-500.000 U pr. kg masse <sup>6)</sup>

1) Kahn, A.W., Tremblay, D., LeDuy, A., Enzyme Microb. Technol., 8 (1986) 373-377.

5

2) F. Delyn, M. Claeysens, J. van Beeumen, C.K. de Bruyne, Can. J. Biochem. 56 43 (1987)

10

3) Ghose, T.K., Patnak, A.N., Bisaria, V.S., Symposium of Enzymatic Hydrolysis of Cellulose, Bailey, M., Enari, T.M., Linko, M., Eds. (SITRA, Aulanko, Finland, 1975), 111-136.

4) Mandels, M., Weber, J., Adv. Chem. Ser. 95 (1969) 391-413.

15

5) Berghem, L., Pettersson, Eur. J. Biochem. 37 (1973) 21-30.

6) Sugar determination: Miller, G.L., Anal. Chem. 31 (1959) 426-428)

#### Beskrivelse af udførelseseksempler

20 Opfindelsen beskrives mere detaljeret nedenfor ved hjælp af to eksempelvis udførelsesformer baserede på laboratorieforsøg.

#### Eksempel 1

25 220 gram pulp-tørstof fra birkesulfatkogning (10% tørstofindhold i pulpen) blev suspenderet i 50 mM natriumnitrat-buffer pH 5 på en sådan måde, at blandingens slutkoncentration var 2,5%. Der blev tilsat "Multifect K" enzym således, at xylanaseaktiviteten i blandingen var 56 U pr. gram pulptørstof. Temperaturen under enzymbehandlingen var 39°C, og behandlingstiden 20 timer. Pulpen blev  
30 filtreret efter enzymbehandlingen med en Buchnertragt, og den således indvundne pulpkage blev vasket med jonbyttet vand, så der blev nået et vaskeforhold på 28.

En tilsvarende pulpportion blev behandlet som kontrol på samme måde, men uden enzymtilsætning.

5 I nedenstående tabel Ia vises måleresultater fra de to pulpportioner i dette behandlingstrin.

TABEL Ia

10	Enzymbehandlet	Ikke Enzymbehandlet (kontrol-portion)
Kappa-tal	16,8	21
15	DKM ekstraktindhold (% af tørstof)	0,23
20	Konsistens (dm <sup>3</sup> /kg)	1280

Den enzymbehandlede portion af cellulosemasse og kontrolprøven blev derefter underkastet blegning, der foregik ved hjælp af fem hverandre efterfølgende oxidations- og ekstraktionstrin. I det første trin blev der anvendt klor og klordioxid som kemikalier, i det andet trin natriumhydroxid, i det tredje trin klordioxid, i det fjerde trin natriumhydroxid og i det femte trin klordioxid. I nedenstående tabel Ib er de samlede klorkvantiteter, der blev brugt til blegningerne, og de for de blegede pulpportioner fundne måleresultater, anført.

TABEL Ib

	Enzymbehandlet	Ikke Enzymbehandlet (kontrol-portion)
5		
10		
15		
20		

Resultaterne viser, at residualchlorindholdet efter blegning er blevet tydeligt lavere i den enzymbehandlede cellulosemasse i forhold til den masse, der ikke fik enzymbehandling. Det ses også, at der ikke er frembragt nogen svækkelse af styrkeværdierne i den enzymbehandlede masse.

#### Eksempel 2

I dette forsøg blev der brugt tre lagerpulpportioner fra birkesulfatkogning, der havde samme konsistens som portionerne i det ovenstående eksempel 1. To portioner blev behandlet med enzym som anført ovenfor, medens den tredje portion var en kontrolprøve. Enzymerne var forskellige fra det i eksemplet 1 anvendte på den måde, at i den ene prøve (prøve 1) blev der ud over en

xylanaseaktivitet på 56 U pr. gram pulptørstof tillige etableret en cellulaseaktivitet på 1,5 U pr. gram pulptørstof, og i den anden (prøve 2) blev der ud over en xylanaseaktivitet på 56 U pr. gram pulptørstof etableret en cellulaseaktivitet på 1,1 U pr. gram pulptørstof. Resultaterne af enzymbehandlingen vises i tabel IIa

5

TABEL IIa

	Enzym- behandlet (prøve 1)	Enzym- behandlet (prøve 2)	Ikke Enzym- behandlet (kontrol)
10			
Kappa-tal	15,8	15,0	18,8
15			
DKM ekstraktindhold (% af tørstof)	0,32	0,32	0,26
20			
Konsistens (dm <sup>3</sup> /kg)	1025	1130	1305

20

Pulpportionerne blev herefter bleget med klørkemikalier og natriumhydroxid som i eksempel 1. Den totale klordosering i mg/g var 2 x kappatallet i hvert tilfælde. Resultaterne efter blegning er vist i tabel IIb.

TABEL IIb

	Enzym- behandlet (prøve 1)	Enzym- behandlet (prøve 2)	Ikke Enzym- behandlet (kontrol)
5			
	94,6	-	97,4
10			
	0,36	0,35	0,37
15			
	980	1065	1210
	1,15	1,15	1,46

20 Resultaterne viser i dette tilfælde også, at enzymbehandling i væsentlig grad reducerer residualklorindholdet i den blegede cellulosemasse.

### Eksempel 3

25 Bleget birkecellulosemasse blev anvendt i dette forsøg. Pulpen var blevet bleget, idet der som blegningskemikalier til blegning i det første trin blev brugt klor (90%) og klordioxid (10%), i det andet trin natriumhydroxid og i det tredje trin oxygen.

30 Den blegede pulp blev underkastet enzymbehandling under samme vilkår og ved anvendelse af samme enzym som benyttet i eksempel 1. Efter behandling blev pulpen vasket med vand og tørret ved stuetemperatur. Restklorindholdet blev bestemt både i den enzymbehandlede pulp og i den ubehandlede, oprindeligt blegede sulfatpulp, hvorved resultatet 1,18 blev konstateret i den første og 1,56

mg/g i sidstnævnte prøve. Restklorindholdet i bleget pulp kunne således reduceres væsentligt ved hjælp af enzymbehandling.

5 Forsøget viser, at det ønskede resultat opnås med opfindelsen også i tilfælde, hvor cellulosepulpen først bleges og ikke behandles med enzym før bagefter.

10 De ovenfor omtalte eksempler på fremgangsmåder kan varieres på forskellig måde. For eksempel kan man i det første trin i en konventionel fem-trins-klorblegning anvende enten klor alene eller klor i blanding med klordioxid. Det er også muligt at reducere den tid, i hvilken enzymet får lov at virke, betydeligt i forhold til de angivne 20 timer. Behandling fra få timer eller endda mindre end en time er således opnåelig i afhængighed af det valgte enzym og dets aktivitet.

**P A T E N T K R A V**

- 5 1. Fremgangsmåde til blegning af cellulosepulp, cellulosemasse, indvundet fra løvtræ, i hvilken blegning der anvendes klorholdige kemikalier, k e n d e t e g n e t ved, at restklorindholdet i den blegede pulp reduceres ved, at pulpen underkastes enzymbehandling
- 10 2. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at pulpen behandles med enzym enten før eller efter blegningsbehandlingen.
3. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at enzymbehandlingens finder sted inden for temperaturområdet fra 10 til 90°C, foretrukket 40-70°C, og ved pH på fra 3,0 til 7,5, fortrinsvis 4,0-6,0.
- 15 4. Fremgangsmåde ifølge et hvilket som helst af de foranstående krav, k e n d e t e g n e t ved, at det anvendte enzym er hemicellulase, cellulase, esterase eller en blanding af disse.
- 20 5. Fremgangsmåde ifølge krav 2-4, k e n d e t e g n e t ved, at der til ubleget pulp fremstillet ved birke-sulfatkogning tilsættes enzym, der får lov at virke, hvorefter pulpen underkastes blegning omfattende efter hverandre følgende trin omfattende oxiderings- og ekstraktionstrin, idet der i oxidiseringstrinnene som blegningskemikalier anvendes klorgas og/eller klordioxid og i ekstraktionstrinnene natriumhydroxid.
- 25 6. Fremgangsmåde ifølge krav 5, k e n d e t e g n e t ved, at blegningen er en fem-trins-klorblegning.
- 30 7. Anvendelse af enzym til reduktion af restklorindholdet i bleget cellulosepulp, fremstillet af løvtræ.

8. Anvendelse ifølge krav 7 af hemicellulase, cellulase, esterase eller en blanding af disse til reduktion af restklorindholdet i bleget cellulosepulp.
- 5 9. Anvendelse af enzym ifølge krav 7 eller 8 til reduktion af restklorindholdet i bleget cellulosepulp, der skal bearbejdes til papir eller pap til fødevareemballage.