



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 600 06 677 T2 2004.09.30**

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 196 641 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **600 06 677.0**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/FI00/00645**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **00 949 505.2**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 01/004362**

(86) PCT-Anmeldetag: **13.07.2000**

(87) Veröffentlichungstag  
der PCT-Anmeldung: **18.01.2001**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **17.04.2002**

(97) Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung beim EPA: **19.11.2003**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **30.09.2004**

(51) Int Cl.7: **C13K 13/00**  
**D21H 11/04**

(30) Unionspriorität:  
**991606 14.07.1999 FI**

(73) Patentinhaber:  
**Danisco Sweeteners Oy, Espoo, FI**

(74) Vertreter:  
**HOFFMANN · EITLÉ, 81925 München**

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,  
LI, LU, MC, NL, PT, SE**

(72) Erfinder:  
**HEIKKILÄ, Heikki, FIN-02320 Espoo, FI;  
LINDROOS, Mirja, FIN-02400 Kirkkonummi, FI;  
SUNDQUIST, Jorma, FIN-02320 Espoo, FI;  
KAULIOMÄKI, Seppo, FIN-02230 Espoo, FI;  
RASIMUS, Raimo, FIN-21210 Raisio, FI**

(54) Bezeichnung: **HERSTELLUNG VON CHEMISCHEN ZELLSTOFF UND XYLOSE UNTER ANWENDUNG DIREKTER SAURER HYDROLYSE DES ZELLSTOFFES**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

**Beschreibung**

## HINTERGRUND DER ERFINDUNG

[0001] Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf die Herstellung von chemischem Zellstoff und Xylose und insbesondere auf die Gewinnung von Xylose aus Zellstoff, z.B. Sulfatzellstoff, der durch alkalisches oder neutrales Kochen hergestellt wird, und auf die gleichzeitige Erreichung der gewünschten Charakteristika für den Zellstoff. Das erfindungsgemäße Verfahren benutzt eine direkte Säurehydrolyse des Zellstoffs, was zu einer guten Xylose-Ausbeute führt. Gleichzeitig ist der erhaltene Zellstoff als Papierzellstoff oder Textilzellstoff verwendbar.

[0002] In der Mehrzahl der Pflanzen ist der Hauptteil von Hemicellulose Xylan, das zu Xylose hydrolysiert werden kann. Das erste Ausgangsmaterial für Xylan ist Hemicellulose aus Hartholz, insbesondere Birke, die hauptsächlich aus Xylan besteht.

[0003] Beispielsweise enthält Birkensulfatzellstoff typischerweise etwa 15 bis 25 % Xylan, das als Ausgangsmaterial für Xylose einsetzbar ist. Wenn Xylose aus Zellstoff hergestellt wird, besteht das innewohnende Problem darin, ausreichende Xylose-Ausbeuten zu erreichen und gleichzeitig akzeptable Charakteristika für den Zellstoff zu erzielen.

[0004] Das finnische Patent 55516 (Kemi Oy) offenbart ein Verfahren zur Herstellung von reinem Xylan, das insbesondere als Ausgangsmaterial für Xylose und Xylit geeignet ist. Das Verfahren verwendet gebleichte oder ungebleichte Hartholzcellulose als Ausgangsmaterial. Die Cellulose wird mit einer Alkali-Lösung behandelt, wodurch die Hemicellulosen gelöst werden. Die Alkali-Lösung, die Hemicellulose enthält, wird gepreßt und von Zellstoff filtriert. Die gelöste Hemicellulose wird durch Zusatz von Kohlendioxid zu der Lösung ausgefällt, wodurch das Xylan präzipitiert. In dem Verfahren wird allerdings das meiste Xylan im Zellstoff nicht ausgenutzt, wobei das Xylan im Prinzip als Ausgangsmaterial für Xylose verwendbar ist. Darüber hinaus verwendet das Verfahren viel Alkali.

[0005] Es sind auch mehrere Verfahren bekannt, in denen eine enzymatische Hydrolyse verwendet wird, um Hemicellulose-Komponenten vom Zellstoff abzu trennen. Z.B. beschreiben Paice, M.G. & Jurasek, L., Removing Hemicellulose from Pulp by Specific Enzymic Hydrolysis, J. Wood Chem. and Tech., 4(2), 187 bis 198, 1984 ein Verfahren zum Abtrennen von Hemicellulose aus Espenzellstoff durch Xylanase-Behandlung. Die wichtigsten Hemicelluloseprodukte, die auf diese Weise erhalten wurden, waren Xylan und Xylobiose. Allerdings ist die Enzymdosis unwirtschaftlich hoch.

[0006] WO 98/56958 (Xyrofin Oy) offenbart ein Verfahren zur Herstellung von Xylose, indem zuerst Xylan aus einem Cellulosezellstoff oder seiner Alkali-Lösung mit einer wäßrigen Lösung eines Xylanase-Enzyms extrahiert wird und danach Säure verwendet wird, um das Xylan in der Lösung zu Xylose zu hydrolysieren. Allerdings wird die Säurehydrolyse nicht direkt am chemischen Zellstoff durchgeführt und daher kann nicht das gesamte Xylan im Zellstoff ausgenutzt werden.

[0007] Eine Säurehydrolyse wird auch als Vorhydrolyse bei der Trennung von Xylose von Holzmaterial angewendet. In diesem Fall wird die Säurehydrolyse direkt an Holzspänen durchgeführt, bevor der Zellstoff hergestellt wird. Ein solches Verfahren wird von Guangyu, Yao et al, Production of Pulp and Recovery of Xylose from Hardwood. II. The Optimal Process Conditions for Prehydrolysis of Eucalyptu Citiodora Chips with Dilute Sulphuric Acid and Sulfate Pulping, Journal of Nanking Technological College of Forest Products, Nr. 4 (1988), S. 32 beschrieben. Die Publikation betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Sulfatzellstoff bei gleichzeitiger Gewinnung von Xylose. Als Ausgangsmaterial werden Eucalyptu Citiodora-Späne eingesetzt, an denen ein Vorhydrolyse mit verdünnter Schwefelsäure durchgeführt wird. Eine Xylose-enhaltende Lösung und vorhydrolysierte Holzspäne werden erhalten. Sulfatzellstoff wird dann aus den vorhydrolysierten Holzspänen hergestellt. Der Zellstoff soll z.B. zur Herstellung von Viskose geeignet sein.

[0008] Das US-Patent 4 008 285 (Melaja, A.J. & Hämäläinen, L.) offenbart ein Verfahren zur Gewinnung von Xylit aus einem Xylan-enhaltenden Rohmaterial, das z.B. Holzmaterial, beispielsweise Birkenespäne, sein kann. Die Birkenespäne werden zuerst z.B. mit Säure hydrolysiert, das Hydrolysat wird gereinigt und das gereinigte Hydrolysat wird einer chromatographischen Fraktionierung unterworfen, um eine Lösung zu erhalten, die eine hohe Xylose-Konzentration enthält. Allerdings wird der Zellstoff in diesem Verfahren nicht isoliert.

[0009] STN International, Database Caplus, caplus no. 1980 : 550586, Kramar Alojz et al.: "Pentoses from beech bark"; & Czech, SC 181485 19800115, 3 S. Offenbart ein Erhitzen von angeteigter Rinde, die 17% Pentosane enthält, mit 1 % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> für 6 Stunden bei 100°C in einem Autoklaven, worauf sich eine Aufarbeitung und Konzentrierung des Hydrolysats anschließt, wodurch 5,9 % Sirup (bezogen auf das Trockengewicht der Rinde) erhalten werden, der 90 % L-Arabinose enthält. Eine analoge Hydrolyse von in Brei übergeführter Rinde mit 2 % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei 120°C und Aufarbeiten lieferte ein Produkt, das 80% Xylose enthielt.

[0010] US-Patent 4 734 162 (The Procter & Gamble Company) offenbart einen Zellstoff, der durch ein Verfahren hergestellt wird, das die Stufe Bereitstellen von Hartholzschnitzeln, Einführen der Schnitzel in einen Zellstoffkocher, Bereitstellen einer Kochflüssigkeit, die etwa 0,4 % bis etwa 3 % Ammoniak und etwa 9 % bis

etwa 14 % Schwefeldioxid umfaßt, Sulfonieren des Lignins in den Schnitzeln bei weniger als etwa 110°C und Hydrolysieren des sulfonierten Lignins bei einer Temperatur von etwa 140°C bis etwa 155°C bei einem pH von etwa 2 bis etwa 3. Es wird angegeben, daß der so erhaltene Zellstoff Hartholz-Cellulosefasern umfaßt und einen Xylan-Gehalt von etwa 6 Gew.-% bis etwa 8 Gew.-%, bezogen auf den trockenen Zellstoff, hat. Es wird auch angegeben, daß der so erhaltene Zellstoff zu nützlichen Tissuepapier-Bahnen mit verstärkten Weichheitseigenschaften verarbeitet werden kann.

[0011] Das US-Patent 3 954 497 (Friese, H., Süd-Chemie A.G.) offenbart ein Verfahren für die Hydrolyse von Laubbaumholz, wobei die Hydrolyse in einer ersten Stufe mit einer Alkalimetallhydroxid-Lösung, die eine Konzentration von weniger als 4 Gew.-% hat, durchgeführt wird und in einer zweiten Stufe mit einer Mineralsäure durchgeführt wird, wobei ein fester Rückstand, der Lignin enthält, und eine saure Lösung von D-(+)-Xylose erhalten wird. Der feste Rückstand, der Lignin enthält, wird von der sauren D-(+)-Xylose-Lösung abgetrennt, der Rückstand wird mit organischem Lösungsmittel extrahiert, um Lignin daraus zu entfernen, und der verbleibende Rückstand wird bei erhöhter Temperatur mit Alkalimetallchlorit behandelt, worauf sich eine Behandlung mit einer Metallhydroxid-Lösung anschließt, wodurch Cellulose erhalten wird.

[0012] Das US-Patent 4 070 232 (Harald F. Funk) offenbart die Vorhydrolyse von Pflanzenmaterial, das Hemicellulose und Lignin enthält, in Gegenwart von Wasserdampf und Dämpfen einer verdünnten Säurelösung mit einem pH von 1,5 bis 3,5 bei einer Temperatur zwischen etwa 105°C und etwa 135°C, um die Hemicellulose in Pentosen und Hexosen zu hydrolysieren und ein faserförmiges Material und eine Flüssigkeit zurückzulassen, wobei die Flüssigkeit Pentosen und Hexosen enthält. Die Flüssigkeit wird von dem faserförmigen Material abgetrennt und die Pentosen und Hexosen werden aus der Flüssigkeit isoliert. Das faserartige Material wird in Gegenwart von Weißlauge bei einer Temperatur im Bereich von etwa 105°C bis etwa 135°C aufgeschlossen, worauf sich die Abtrennung des aufgeschlossenen faserartigen Materials aus der verbrauchten Aufschlußflüssigkeit anschließt.

#### KURZE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

[0013] Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht daher in der Bereitstellung eines Verfahrens zur Isolierung von Xylose aus Zellstoff, der durch alkalisches oder neutrales Kochen hergestellt wurde, mit ausreichender Xylose-Ausbeute und gleichzeitigen Herstellens von Papierzellstoff oder Textilzellstoff derart, daß annehmbare Charakteristika für den Zellstoff erhalten werden. Die Aufgaben der vorliegenden Erfindung werden durch ein Verfahren gelöst, das so charakterisiert ist, wie es in den unabhängigen Ansprüchen offenbart wird. Die bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung werden in den abhängigen Ansprüchen offenbart.

[0014] Gemäß der vorliegenden Erfindung wurde nun überraschenderweise festgestellt, daß hochqualitativer Papierzellstoff und Textilzellstoff hergestellt werden können, indem zuerst der Zellstoff einem alkalischen oder neutralen Kochen unterworfen wird und dann als Nachhydrolyse einer Säurehydrolyse unterworfen wird, um die Xylose zu gewinnen. Im erfindungsgemäßen Verfahren werden eine gleichzeitige Extraktion und Hydrolyse von Xylan erreicht und es kann eine ausgedehnte Verwendung von Alkali bei der Extraktion von Xylan vollständig vermieden werden.

[0015] Im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung bezieht sich der Ausdruck "ausreichende Xylose-Ausbeute" auf eine Xylose-Ausbeute von mindestens 5 % (50 g Xylose/1000 g Zellstoff), vorzugsweise mindestens 10 % (100 g Xylose/1000 g Zellstoff), berechnet auf der Basis der Trockensubstanz des Zellstoffs.

[0016] Im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung bedeutet der Ausdruck "annehmbare Zellstoffcharakteristika", daß die Viskosität des säurebehandelten Zellstoffs für Papierzellstoff oder Textilzellstoff ausreichend bleibt. Typischerweise sollte die Viskosität von Papierzellstoff oder Textilzellstoff mindestens 300 ml/g, vorzugsweise mindestens 450 ml/g und am bevorzugtesten mindestens 600 ml/g sein. Die akzeptablen Viskositätswerte hängen vom endgültigen Verwendungszweck des Zellstoffs ab. Wenn der Zellstoff zur Herstellung von Papier verwendet wird, dessen Festigkeitscharakteristika gut sein müssen, ist für den Zellstoff eine höhere Viskosität, typischerweise mindestens 600 ml/g, erforderlich. Zellstoff mit einer niedrigeren Viskosität ist insbesondere machbar, wenn säurebehandelter Zellstoff, der durch das erfindungsgemäße Verfahren erhalten wird, in einem Gemisch mit nicht-säurebehandeltem Zellstoff, z.B. bei der Herstellung von Papier eingesetzt wird.

[0017] Der Ausdruck "Nachhydrolyse wird direkt am Zellstoff durchgeführt" bedeutet, daß die Säurebehandlung zum Hydrolysieren von Xylan in Xylose am Zellstoff selbst durchgeführt wird, nicht z.B. an einer Xylan-Lösung, die aus dem Zellstoff extrahiert wird (wie z.B. im Verfahren der WO 98/56958). In diesem Fall wird Xylan in Verbindung mit der Säurebehandlung des Zellstoffs zu Xylose hydrolysiert.

#### DETAILLIERTE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

[0018] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Papierzellstoff oder Textilzellstoff und einer Xylose-Lösung durch die Anwendung eines alkalischen oder neutralen Kochens und einer Nachhydrolyse des Zellstoffs. Das Verfahren ist dadurch charakterisiert, daß die Nachhydrolyse direkt am Zellstoff

durch die Verwendung einer Säure durchgeführt wird.

[0019] Im erfindungsgemäßen Verfahren wird der Zellstoff typischerweise mit einer Säure nachhydrolysiert, bis die Xylose-Ausbeute mindestens 5 %, vorzugsweise mindestens 10 % ist, während die Viskosität des Zellstoffs bei einem Wert von mindestens 300 ml/g, vorzugsweise 450 ml/g bleibt.

[0020] Wenn die Hydrolyse von Xylan direkt an dem Zellstoff in Verbindung mit der Säurebehandlung des Zellstoffs ohne Vorbehandlungsstufen durchgeführt wird, kann das im Zellstoff enthaltene Xylan möglichst vollständig ausgenutzt werden. In diesem Fall kann das Xylan möglichst effizient zu Xylose hydrolysiert werden und die Xylose-Ausbeuten können optimiert werden.

[0021] In der vorliegenden Erfindung bezieht sich Alkalikochen auf ein Sulfatverfahren, Sodaverfahren, Soda/Anthrachinon-Verfahren und Alkalisulfit-Verfahren und neutrales Kochen bezieht sich auf ein neutrales Sulfitverfahren. Eine Nachhydrolyse wird somit typischerweise an Zellstoff, der durch alkalisches oder neutrales Kochen, typischerweise das Sulfatverfahren, das Sodaverfahren, das Soda/Anthrachinon-Verfahren, das Alkalisulfit-Verfahren oder das neutrale Sulfitverfahren, hergestellt wurde, durchgeführt. Sulfatzellstoff wird am vorteilhaftesten eingesetzt.

[0022] Beim Kochen können Hartholz oder krautartige Pflanzen als Ausgangsmaterial verwendet werden. Beispiele für verwendbares Hartholz umfassen Birke, Espe, Erle, Eiche, Pappel, Buche, Kautschukbaum und Akazie. Besonders wichtig sind z.B. Buche und Birke. Beispiele für krautartige Pflanzen umfassen Schilf, Rohrgras, Bagasse, Bambus und Stroh, z.B. Maisstroh.

[0023] Ein besonders vorteilhaftes Ausgangsmaterial ist Birke, wobei eine Säurehydrolyse an Birkensulfatzellstoff durchgeführt wird.

[0024] Beim Kochen wird der Zellstoff bis zum gewünschten kappa-Wert gekocht, der typischerweise im Bereich zwischen 20 und 40 liegt. Nach dem Kochen kann der Zellstoff außerdem einer Sauerstoffdelignifizierung (zu einem kappa-Wert von etwa 10 beispielsweise) und einem Bleichen (typischerweise zu einem kappa-wert von etwa 0) unterworfen werden.

[0025] Die Säurehydrolyse kann unmittelbar nach dem Kochen, der Sauerstoffdelignifizierung oder dem Bleichen (z.B. ECF-Bleichen) durchgeführt werden.

[0026] Um zu erreichen, daß das Xylan möglichst effizient zu Xylose hydrolysiert wird, kann der Zellstoff vor der Säurebehandlung einem Flüssigkeitsaustausch unterzogen werden, wodurch die Lösung, die den Zellstoff behandelt, möglichst genau in der Konzentration eingestellt wird. Beim Flüssigkeitsaustausch wird die wäßrige Lösung, in der der Zellstoff enthalten ist, durch die zu verwendende Säure, z.B. konzentrierte Ameisensäure, ersetzt. Der Flüssigkeitsaustausch kann auch durchgeführt werden, indem das Wasser, in dem der Zellstoff enthalten ist, verdampft wird und durch die in der Säurebehandlung zu verwendende Säure ersetzt wird.

[0027] Bei der Säurebehandlung wird Xylose vorzugsweise in Monomerform gewonnen. Allerdings kann Xylose auch in Oligomerform gewonnen werden.

[0028] Die Säurebehandlung kann mit einer Mineralsäure oder einer organischen Säure durchgeführt werden.

[0029] Die Säurebehandlung wird vorzugsweise mit Ameisensäure durchgeführt. Die Konzentration der Ameisensäure liegt typischerweise im Bereich zwischen 50 und 100 %, vorzugsweise zwischen 75 und 90 %. Die Behandlungstemperatur liegt typischerweise zwischen 90 und 130°C, vorzugsweise zwischen 100 und 120°C. Die Dauer der Ameisensäurebehandlung ist typischerweise 15 min bis 4 h, vorzugsweise 20 min bis 1,5 h.

[0030] Die Säurebehandlung kann beispielsweise auch mit einer Bisulfit-Lösung durchgeführt werden, welche üblicherweise in Sulfatzellstoffprozessen leicht verfügbar ist. In der vorliegenden Erfindung bezieht sich eine Sulfit-Lösung auf eine teilweise neutralisierte Lösung von Schwefeldioxid (SO<sub>2</sub>), die Bisulfitionen enthält. Die SO<sub>2</sub>-Konzentration der Bisulfit-Lösung liegt typischerweise im Bereich von etwa 1 bis 5 %, ist vorzugsweise etwa 3 %; ihre Menge an gebundenen SO<sub>2</sub> ist typischerweise etwa 10 %. Wenn eine Bisulfit-Lösung verwendet wird, ist die Säurebehandlungstemperatur typischerweise etwa 110 bis 150°C, vorzugsweise etwa 125 bis 145°C. Die Dauer der Bisulfit-Behandlung ist typischerweise etwa 1 bis 3 h.

[0031] Andere verwendbare Säuren umfassen Schwefelsäure, schweflige Säure und Salzsäure.

[0032] Die Behandlung mit Ameisensäure wird vorzugsweise nach einem Bleichen (z.B. ECF-Bleichen) durchgeführt, kann aber auch nach Sauerstoffdelignifizierung oder sogar unmittelbar nach dem Kochen an nicht-gebleichtem Zellstoff durchgeführt werden.

[0033] Die Behandlung mit Bisulfit-Lösung wird vorzugsweise vor Sauerstoffdelignifizierung/Bleichen durchgeführt, kann aber auch nach Sauerstoffdelignifizierung oder Bleichen, z.B. ECF-Bleichen durchgeführt werden.

[0034] Nach der Säurebehandlung wird der Zellstoff typischerweise gewaschen, um die Xylose möglichst vollständig aus dem säurebehandelten Zellstoff zu isolieren.

[0035] Nach der Säurebehandlung werden die erhaltene Xylose-Lösung und der Zellstoff getrennt, und zwar typischerweise durch Filtration. Die verwendete Säure, z.B. Ameisensäure, wird dann von der Xylose-Lösung getrennt, und zwar typischerweise durch Destillation. Die abgetrennte Säure wird zurückgeführt und bei der

Hydrolyse wieder verwendet.

[0036] Die erhaltene Xylose-Lösung ist zur Herstellung von Xylose einsetzbar. Aus Xylose kann außerdem Xylit, z.B. durch katalytische Reduktion hergestellt werden.

[0037] Die Xylose ist als solche, z.B. als Aromastoff und Aromaintensivierungsmittel einsetzbar. Xylit ist z.B. als spezieller Süßstoff verwendbar.

[0038] Papierzellstoff oder Textilzellstoff, der aus der Säurebehandlung erhalten wird, wird isoliert. Der so erhaltene Zellstoff ist, wenn er gebleicht ist, für die Herstellung von Papier und Viskose entweder als solcher oder in Kombination mit nicht-säurebehandeltem Zellstoff verwendbar.

[0039] Die Erfindung betrifft auch eine Xylose-Lösung und ein Zellstoffprodukt, das durch das Verfahren erhalten wird, und Xylose, die aus der Xylose-Lösung erhalten wird. Die Erfindung bezieht sich auch auf die Verwendung der Xylose-Lösung, die auf diese Weise erhalten wird, für die Herstellung von Xylose und Xylit und auf die Verwendung des erhaltenen Papierzellstoffs und des Textilzellstoffs zur Herstellung von Papier oder Viskose. Die Erfindung bezieht sich auf die Verwendung der so erhaltenen Xylose zur Herstellung von Aromastoffen und/oder Aromaintensivierungsmitteln.

[0040] Die folgenden detaillierten Beispiele erläutern die vorliegende Erfindung.

[0041] In den Beispielen wurden der kappa-Wert, die Viskosität, die Zellstoffausbeute (bezogen auf die Trockensubstanz des Zellstoffs) und die Helligkeit nach den folgenden Verfahren bestimmt.

Kappa-Wert SCAN-C 1 : 77

Viskosität SCAN-CM 15 : 88

Zellstoffausbeute (bezogen auf die Trockensubstanz des Zellstoffs)

SCAN-C 3 : 78

Helligkeit SCALA-C 11 : 75.

[0042] Die Xylose-Ausbeuten (als % der Trockensubstanz des Zellstoffs) wurden mit Hilfe des Xylose-Gehalts errechnet, welcher aus der Kochflüssigkeit durch HPLC und durch die Konsistenz beim Kochen analysiert worden war.

## BEISPIEL 1

### Behandlung von Birkensulfatzellstoff mit Ameisensäure

[0043] Die Aufgabe war, Xylan in Birkensulfatzellstoff durch Säurebehandlung in ausreichender Ausbeute zu Xylose zu hydrolysieren (Ausbeute > 50 g Xylose/1 kg Ausgangszellstoff), so daß der Birkenzellstoff nach Säurebehandlung für Textilzellstoff oder Papierzellstoff geeignet wäre. Das Ziel war eine Xylose-Ausbeute von nicht weniger als 5 % und eine Viskosität des säurebehandelten Zellstoffs, die entweder für Papierzellstoff oder Textilzellstoff ausreichend sein würde.

[0044] Um die Hydrolyse möglichst effizient ablaufen zu lassen, wurden die Zellstoffe vor der Säurehydrolyse einem Flüssigkeitsaustausch unterzogen, indem das Wasser, in dem der Zellstoff enthalten war, durch die zu verwendende Säurelösung ersetzt wurde.

[0045] (A) Birkensulfatzellstoff wurde durch handelsübliche Ameisensäure (85 %) als Säurelösung hydrolysiert. Die Behandlungszeiten waren 20 min und 80 min. Die Behandlungstemperaturen waren 107 °C und 115 °C. Der verwendete Zellstoff war ungebleicht (kappa-Wert 18,0, Helligkeit 30,5 und Viskosität 1210 ml/g), durch Sauerstoff delignifiziert (kappa-Wert 11,3, Helligkeit 45,0 und Viskosität 1020 ml/g) oder ECF-gebleicht (kappa-Wert 0,6, Helligkeit 89,0 und Viskosität 890 ml/g). Tabelle 1 zeigt Zellstoffausbeute (%), Zellstoffviskosität (cm<sup>3</sup>/g), Xylose-Ausbeute aus Ausgangszellstoff (g/kg Ausgangszellstoff) und die theoretische Ausbeute an Xylose (%).

TABELLE 1  
Ameisensäure-Behandlung von Birkensulfatzellstoff

A	B	C	D	E	F	H
7	kosa	107	20	93,2	1010	25,9
8	kosa	107	80	84,1	610	53,2
19	kosa	115	20	83,4	530	63,8
20	kosa	115	80	76,1	430	77,1
9	kosa-0	107	20	95	840	19,5
10	kosa-0	107	80	86,4	500	69,1
21	kosa-0	115	20	85,6	460	59,2
22	kosa-0	115	80	77,8	380	70,1
12	ECF	107	80	89,7	390	46,5
23	ECF	115	20	89,3	360	46,5
24	ECF	115	80	79,7	300	74,5
Spezifikation						
A = Testnummer			D = Behandlungszeit min			
B = Qualität des Zellstoffs			E = Zellstoff-Ausbeute, % (nach Extraktion)			
kosa = ungebleichter Zellstoff			F = Zellstoff-Viskosität, cm <sup>3</sup> /g			
kosa-0 = mit Sauerstoff delignifizierter Zellstoff			G = Xylose-Ausbeute g/kg Ausgangszellstoff			
ECF = ECF-gebleichter Zellstoff			H = Xylose-Ausbeute, % der Theorie			
C = Behandlungstemperatur °C						

[0046] (B) Ungebleichtes Birkensulfat wird durch eine Säurelösung mit einem Ameisensäure-Gehalt von 54 % hydrolysiert. Die Behandlungstemperatur ist 107°C und die Behandlungszeit ist 25 min. Die Viskosität des erhaltenen Zellstoffs ist 1000 ml/g. Die Kohlenhydrat-Ausbeute ist 19,3 % der theoretischen Hemicellulosemenge (46,2 g/kg Zellstoff), wovon 93,4 % Xylose ist, d.h. 43,2 g/kg Ausgangszellstoff (18 % der theoretischen Xylose-Ausbeute).

[0047] (C) ECF-gebleichter Birkensulfatzellstoff wird durch eine Säurelösung, die einen Ameisensäure-Gehalt von 78 % hat, bei einer Behandlungstemperatur von 107°C und bei einer Behandlungszeit von 50 min hydrolysiert. Die Viskosität des erhaltenen Zellstoffs ist 600 ml/g. Die Kohlenhydrat-Ausbeute ist 28 % der theoretischen Hemicellulosemenge (67,1 g/kg), wovon 92,5 % Xylose sind, d.h. 62,1 g/kg Ausgangszellstoff.

[0048] Die durchgeführten Tests zeigten, daß der vorteilhafteste Weg zur Gewinnung von Zuckern mit Ameisensäure der aus vollständig ECFgebleichtem Birkensulfat ist. Aus den behandelten Zellstoffen wurden maximal etwa 185 g/kg Xylose, aus nicht-gebleichtem Birkensulfat, 168 g/kg, aus sauerstoffbehandeltem Birkensulfat und etwa 179 g/kg aus vollständig gebleichtem Birkensulfat erhalten.

## BEISPIEL 2

### Behandlung von Birkensulfatzellstoff mit Ameisensäure

[0049] Mit Sauerstoff delignifizierter Birkensulfatzellstoff wurde mit handelsüblicher Ameisensäure (85 %) bei einer Temperatur von 107°C hydrolysiert, wobei die Behandlungszeiten zwischen 43 und 60 min schwankten. Es wurden die folgenden Resultate erhalten:

durchschnittliche Zellstoffausbeute 89,4 % (Variationsbereich 88,4 bis 90,4 %);

durchschnittliche Zellstoffviskosität 650 ml/g (Variationsbereich 600 bis 710 ml/g);

durchschnittliche Xylose-Ausbeute aus Ausgangszellstoff 82,6 kg/1000 kg Zellstoff.

[0050] Für die Papierherstellung wurde der Zellstoff sowohl mit ECF(D-Eop-D)- als auch mit TCF-(Q-P-Z/Q-P)-Folien gebleicht, wodurch die Endhelligkeit des ECF-gebleichten Zellstoffs 90,9 und die des TCF-gebleichten Zellstoffs 85,1 war.

[0051] Der so erhaltene Zellstoff kann mit nicht-säurebehandeltem Zellstoff kombiniert werden und zur Herstellung von feinem Papier eingesetzt werden.

### BEISPIEL 3

Behandlung von Birkensulfatzellstoff mit Ameisensäure und Herstellung von Viskose.

[0052] ECF-gebleichter Birkensulfatzellstoff wurde mit handelsüblicher Ameisensäure (85 %) bei 107°C 50 Minuten hydrolysiert, wodurch die folgenden Resultate erhalten wurden:

Zellstoffausbeute 93,9 %

Zellstoffviskosität 470 ml/g

Xylose-Ausbeute aus Ausgangszellstoff 78,8 kg/1000 kg.

[0053] Der so behandelte Zellstoff wurde gewaschen und als solcher zur Herstellung von Viskose eingesetzt. Die Viskose wurde wie folgt hergestellt: Eine Mercerisierung wurde als Aufschlammmercerisierung durchgeführt, indem chemischer Zellstoff in 18,0 % (G/G) NaOH-Lösung bei 50°C für 20 min geschlämmt wurde (Dosierung 42,5 g chemischer Zellstoff/1 l NaOH-Lösung).

[0054] Nach der Mercerisierung wurde die Alkalicellulose aus der Aufschlämmung abfiltriert, so daß ein Kuchen gebildet wurde, der hydraulisch zu einem geeigneten Trockensubstanzgehalt gepreßt wurde. Die erhaltenen Gehalte der Alkalicellulose waren: 32,14 %  $\alpha$ -Cellulose und 15,11 % NaOH. Diese Werte entsprachen Normalwerten. Der gepreßte Kuchen wurde in einem Mischer zerrissen, so daß ein flockiger Zellstoff erhalten wurde, der für 22 Stunden bei 34°C vorgereift wurde, um eine geeignete DP-Konzentration zu erhalten.

[0055] Zu der vorgereiften Alkalicellulose wurde 35 % Kohlenstoffbisulfid des  $\alpha$ -Cellulose-Gehalts der Alkalicellulose unter verringertem Druck zugesetzt. Die Schwefelung wurde bei 32°C während 1 h 15 min durchgeführt.

[0056] Das beim Schwefeln gebildete Cellulosexanthat wurde mit einer verdünnten NaOH-Lösung während 3 Stunden bei 20°C aufgelöst. Die Wasser- und NaOH-Menge in der NaOH-Lösung wurden so eingestellt, daß die erhaltenen Viskosegehalte 6 % NaOH und 8 %  $\alpha$ -Cellulose waren.

[0057] Die gelöste Viskose wurde für 24 Stunden bei 20°C nachgereift, wonach die Kugelviskosität und die Ablauffähigkeit von der Viskose gemessen wurden.

[0058] Die Kugelviskosität der so erhaltenen Viskose (d.h. die Zeit, die für eine Stahlkugel mit einem 3 mm-Durchmesser erforderlich ist), damit sie 20 cm tief in eine Viskoselösung sinkt) war 37,5 Sekunden, d.h. die Viskose war relativ flüssig.

### BEISPIEL 4

Behandlung von Birkensulfatzellstoff mit BisulfidLösung

[0059] Ungebleichter Birkensulfatzellstoff wurde mit einer wäßrigen Bisulfit-Lösung hydrolysiert. Der Zweck war, Xylan mit guter Ausbeute aus dem Zellstoff in Xylose zu hydrolysieren und gleichzeitig möglichst gute Papierproduktionseigenschaften des Zellstoffs beizubehalten. Die Zielausbeute an Xylose war 5 % oder mehr. Die Viskosität des Zellstoffs wurde als Maß für die Papierproduktionseigenschaften verwendet, und die Zielviskosität war auf nicht weniger als 450 ml/g eingestellt.

[0060] Der behandelte Zellstoff wurde dann zu einer Zielhelligkeit von 85 ISO oder 90 ISO gebleicht.

[0061] Das verwendete Ausgangsmaterial war herkömmlicher Birkensulfatzellstoff. Der Zellstoff hatte die folgenden Charakteristika:

Gesamtausbeute, %	51,8
Screening-Ausbeute, %	50,4
Ausschuß, %	1,4
kappa-Wert	20,6
Viskosität, ml/g	1350
Helligkeit, ISO	26,9

[0062] In der Hydrolyse wurde eine Sulfit-Kochflüssigkeit verwendet. Der gesamte  $\text{SO}_2$ -Gehalt der Lösung war 3 %, wovon 10 % gebundenes  $\text{SO}_2$  waren. Das bindende Kation war  $\text{Na}^+$ .

[0063] Die Hydrolyse wurde in einem säureresistenten Stahlautoklaven mit einem Volumen von 1 dm<sup>3</sup> durch-

geführt. Der Zellstoff und die Sulfid-Kochflüssigkeit wurden in einem Luftbad, ausgehend von Raumtemperatur bis zu der Endbehandlungstemperatur (130 oder 140°C) erhitzt, wobei die Dauer der Reaktion 1 bis 3 Stunden war.

[0064] Nach der Hydrolyse wurde der Autoklav auf Raumtemperatur abgekühlt.

[0065] Die Hydrolyselösung wurde mit einem Vakuumfilter aus dem Gemisch abfiltriert und der Xylose-Gehalt der Lösung wurde gemessen.

[0066] Der Zellstoff wurde mit Wasser gewaschen. Das Waschwasser wurde aus dem Gemisch abfiltriert und der Zellstoff wurde zentrifugiert und homogenisiert. Die Ausbeute, die Viskosität, der kappa-Wert und die Helligkeit des Zellstoffs wurden gemessen. Die Resultate sind in Tabelle 2 angegeben.

TABELLE 2  
Behandlung von Birkensulfatzellstoff mit Bisulfit

Test	Temperatur °C	Zeit min	Gebundenes SO <sub>2</sub> , %	Zellstoff- Aus- beute %	Xylose- Aus- beute %	Vis- kosi- tät ml/g	kappa- Wert	Hellig- keit %
8	140	120	10	87,3		570		48,5
9	140	180	10	84,7		490		47,3
10	130	60	10	92,1		810		46,4
11	130	120	10	90,4	4,4	670	9,7	46,8
12	130	180	0	89,0		620	9,2	47,7
15	130	180	10	89,6	5,3	630	8,9	47,2
16	130	120	10	90,7		710	9,2	46,5

[0067] Die Ausbeutewerte für die Zellstoffe zeigen, daß ausreichende Mengen an Xylose aus dem Zellstoff abgetrennt wurden, d.h. die Xylose-Ausbeuten entsprachen ungefähr den Zielwerten, wie es auch bei den Viskositätswerten der Fall war. In den Tests 11 und 15 wurden die Xylose-Ausbeuten (als % Trockensubstanz des Zellstoffs) auch getrennt bestimmt. Die Resultate bestätigten, daß die Xylose-Ausbeuten etwa den Zielwerten entsprachen.

[0068] Die Zellstoffe, die aus den Tests 15 und 16 erhalten wurden, wurden kombiniert und mit der Sequenz O<sub>p</sub>-D-P zu der Zielhelligkeit gebleicht.

[0069] Das Verfahren kann außer auf Birkensulfatzellstoff auch auf Hartholzzellstoff, der durch alkalisches oder neutrales Kochen hergestellt wurde, oder auf Zellstoff, der aus kräuterartigen Pflanzen hergestellt wurde, angewendet werden. Bei der Nachhydrolyse können außer Ameisensäure und Bisulfit-Lösung auch andere organische oder anorganische Säuren verwendet werden.

### Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines chemischen Zellstoffs und einer Xylose-Lösung durch die Anwendung eines alkalischen oder neutralen Kochens und einer Nachhydrolyse des Zellstoffs, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Nachhydrolyse direkt an dem Zellstoff durch Verwendung einer Säure durchgeführt wird, indem der Zellstoff mit einer Säure nachhydrolysiert wird, bis eine Xylose-Ausbeute von nicht weniger als 5 % erreicht ist, während die Viskosität des Zellstoffs bei einem Wert von nicht weniger als 300 ml/g bleibt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Zellstoff mit einer Säure nachhydrolysiert wird, bis eine Xylose-Ausbeute von nicht weniger als 10 % erreicht ist, während die Viskosität des Zellstoffs bei einem Wert von nicht weniger als 450 ml/g bleibt.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Säurebehandlung mit Ameisensäure durchgeführt wird.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Gehalt der Säurelösung im Bereich von 50 bis 100 %, vorzugsweise 75 bis 90 % liegt.

5. Verfahren nach Anspruch 3 oder Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Säurebehandlungstemperatur zwischen 90 und 130°C, vorzugsweise zwischen 100 und 120°C liegt.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 3 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Dauer der Säurebehandlung zwischen 15 min und 4 h, vorzugsweise zwischen 20 min und 1,5 h liegt.
7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Säurebehandlung mit einer Bisulfit-Lösung durchgeführt wird.
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß der SO<sub>2</sub>-Gehalt der Bisulfit-Lösung im Bereich von etwa 1 bis etwa 5 % liegt, vorzugsweise etwa 3 % ist.
9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Menge an gebundenem SO<sub>2</sub> etwa 10 % ist.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Säurebehandlungstemperatur etwa 110 bis 150°C, vorzugsweise etwa 125 bis 145°C ist.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Dauer der Säurebehandlung 1 bis 3 h ist.
12. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Säurebehandlung nach einem Kochen durchgeführt wird.
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Säurebehandlung nach einer Sauerstoffdelignifizierung durchgeführt wird.
14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Säurebehandlung nach Bleichen durchgeführt wird.
15. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Kochen durch das Sulfat-Verfahren durchgeführt wird, wodurch die Nachhydrolyse direkt durch Verwendung einer Säure an dem Zellstoff durchgeführt wird.
16. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß Birke aus Ausgangsmaterial beim Kochen eingesetzt wird.
17. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß nach der Säurebehandlung die erhaltene Xylose-Lösung und der chemische Zellstoff getrennt werden.
18. Verfahren nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß die bei der Säurebehandlung verwendete Säure von der erhaltenen Xylose-Lösung abgetrennt wird.
19. Verfahren nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, daß die abgetrennte Säure recyclet und bei der Hydrolyse wieder verwendet wird.
20. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß der erhaltene chemische Zellstoff isoliert wird.
21. Verfahren nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß der erhaltene chemische Zellstoff mit nicht-säurebehandeltem Zellstoff vermischt wird.
22. Verwendung der Xylose-Lösung, die gemäß einem der Ansprüche 1 bis 21 erhältlich ist, zur Herstellung von Xylit, Aromastoffen und/oder Aromaintensivierungsmitteln.
23. Verwendung des chemischen Zellstoffs, der nach einem der Ansprüche 1 bis 21 erhältlich ist, zur Herstellung von Papier oder Viskose.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen