



Republik
Österreich
Patentamt

(11) Nummer: **AT 398 990 B**

(12)

PATENTSCHRIFT

(21) Anmeldenummer: 155/93

(51) Int.Cl.⁶ : **D21C 3/02**

(22) Anmeldetag: 29. 1.1993

(42) Beginn der Patentdauer: 15. 7.1994

(45) Ausgabetag: 27. 2.1995

(56) Entgegenhaltungen:

DE-A1 2628971 EP-A1 0098490 US-A 4502918 US-A 5139617

(73) Patentinhaber:

BOBLETER ORTWIN DR.
A-6020 INNSBRUCK, TIROL (AT).

(72) Erfinder:

BOBLETER ORTWIN
INNSBRUCK, TIROL (AT).
GRIF MICHAEL
INNSBRUCK, TIROL (AT).
HUBER CHRISTIAN
RUM, TIROL (AT).

(54) VERFAHREN ZUR HYDROLYSE VON PFLANZENMATERIALIEN

(57) Verfahren zur Hydrolyse von Pflanzenmaterialien, insbesondere von Stroh und Holz, bei welchem Wasser in flüssiger Phase unter Druck bei Temperaturen zwischen 155 und 240°C und anschließend eine alkalische Lösung bei Temperaturen zwischen 150 und 220°C durch das zerkleinerte Material geleitet wird.

AT 398 990 B

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Hydrolyse von Pflanzenmaterialien, insbesondere von Stroh und Holz, bei welchem Wasser in flüssiger Phase unter Druck bei Temperaturen zwischen 155 und 240 ° C durch das zerkleinerte Material hindurchgeleitet wird.

Verschiedene Vorbehandlungs- und Aufschlußverfahren sind bekannt um aus pflanzlicher Biomasse technische Produkte wie Zellstoff, Papier, Hemicellulose, Cellulose usw. herzustellen. Die hierfür notwendigen Rohstoffe werden lignocellulose Biomassen genannt und umschließen den Großteil der ein- und mehrjährigen Pflanzenwelt.

Bei der Papierherstellung werden üblicherweise im sauren oder alkalischen Medium die Lignine als Ligninsulfonsäuren in Lösung gebracht um die Cellulose mit einem mehr oder weniger großen Hemicellulosenanteil zu gewinnen. Die technologischen und umweltrelevanten Probleme, die die Ligninsulfonsäuren, die meist mit einer hohen zusätzlichen Chemikalienfracht belastet sind, bewirken, sind allgemein bekannt.

In jüngerer Zeit wurden Versuche unternommen, den Aufschluß der Biomasse mit geringem Chemikalieneinsatz und wenn möglich im neutralen Medium zu bewerkstelligen. Unter diesen Prozessen ist das Dampfexplosionsverfahren zu erwähnen. Es erbringt eine gute Löslichkeit der Hemicellulose; neuere Untersuchungen zeigten jedoch, daß die früher erwartete Umwandlung des Lignins in wasserlösliche Produkte fast vollständig ausgeschlossen werden kann. Eine wesentlich höhere Ligninlöslichkeit garantieren die Organosolvverfahren. In diesem Fall wird mit Lösungsmittelmischungen gearbeitet, die etwa 50 % organische Anteile (z. B. Methanol oder Ethanol) im Wasser enthalten. In dem eingangs skizzierten Verfahren, der Hydrothermolyse, wird die pflanzliche Biomasse im Reaktionsgefäß bei erhöhter Temperatur unter einem Druck, der über dem Sättigungsdampfdruck des Wassers liegt, nur von Wasser umströmt. Die Strömung kann sich dabei auf reinen Durchfluß, einen Kreislauf (Reaktor ----> Pumpe ----> Reaktor) oder auf eine bestimmte Verweilzeit des Wassers im Reaktor beziehen. Bei einer Reaktionstemperatur von 200 ° C kann im Durchflußexperiment die ganze Hemicellulose und ein großer Anteil des Lignins in Lösung gebracht werden. Die Aufenthaltszeit der Lösung bei diesen Temperaturen muß jedoch begrenzt werden, da bei 200 ° C schon nach zehn Minuten die ersten Verluste an Hemicellulose nachgewiesen werden können. Der Vorteil dieses Verfahrens liegt darin, daß normales Brauchwasser als Reaktionsmedium verwendet werden kann, die Hemicellulose weitgehend unzerstört mit abgebautem Lignin in der Lösung vorliegt und zudem keine Explosionsgefährdung auftreten kann. Von Bedeutung ist auch, daß der feste Rückstand, der weitgehend aus Cellulose besteht, für eine weitere Behandlung sehr gut aufgeschlossen ist.

Ein derartiges Verfahren ist beispielsweise in EP-A1-0 098 490 beschrieben.

Nachteilig an dem bekannten Verfahren ist der relativ hohe Lignin-Anteil im Rückstand, welcher dessen Verwertung für die Papierherstellung problematisch macht.

Es ist daher auch schon vorgeschlagen worden, anschließend an die Vorhydrolyse die Rückstände in einer neutralen Sulfitleösung zu kochen (vgl. US-A-5 139 617, US-A-4 502 918 und DE-A1-2 628 971). Gemäß der Erfindung soll demgegenüber auf die Verwendung von Schwefelverbindungen und insbesondere von Sulfid verzichtet werden können.

Es ist auch bereits vorgeschlagen worden, Biomasse als Vorbehandlung für eine weitere enzymatische Umsetzung der Cellulose mit alkalischen Lösungen zu behandeln. In alkalischen Lösungen wird die Hemicellulose leicht abgebaut, während die Cellulose verhältnismäßig stabil ist. Dies bedeutet, daß der Hemicellulosenanteil nach der alkalischen Vorhydrolyse von Biomasse (z.B. 5 % NaOH, 180 ° C) für eine weitere enzymatische Umsetzung nicht mehr vollständig zur Verfügung steht. Dadurch sinken die Zuckerausbeuten (Xylose) bei der Alkalihydrolyse im Vergleich z.B. zur hydrothermalen Vorbehandlung stark ab. Der Ligninanteil der Biomasse wird bei der Alkalibehandlung vorwiegend zu aromatischen Säuren umgesetzt.

Aufgabe der Erfindung ist es nun, das eingangs skizzierte Verfahren derart zu modifizieren, daß bei möglichst großer Celluloseausbeute der Ligninanteil im Rückstand möglichst gering wird, wobei zusätzlich die Hemicellulose weitgehend für die weitere Verarbeitung erhalten werden soll.

Erfindungsgemäß ist hiezu vorgesehen, daß anschließend eine alkalische Lösung bei Temperaturen zwischen 150 und 220 ° C durch das zerkleinerte Material geleitet wird.

Die Erfindung wird anschließend anhand von Versuchsergebnissen, welche in Tabelle 1 - 4 zusammengefaßt sind, näher erläutert.

Tabelle 1 bezieht sich auf den rein hydrothermalen Aufschluß gemäß dem durch die Erfindung zu verbessernden Verfahren. Wie aus dieser Tabelle zu entnehmen ist, werden bei einem üblichen hydrothermalen Abbau von Stroh mehr als die Hälfte des ursprünglichen Lignins in Lösung gebracht. Sehr ähnliche Verhältnisse liegen bei Harthölzern vor. Weichhölzer verfügen über eine stark unterschiedliche Ligninform, wodurch etwas geringere Ligninanteile auf diesem hydrothermalen Wege eluiert (ausgelaugt) werden können.

Tabelle 1

Ligningehalt von Pflanzlichen Biomasse vor (Rohstoff) und nach hydrothermaletem Aufschluß bei 195 °C und 30 Min. Reaktionsdauer			
	Ausbeute [%]	Lignin [%]	Ursprüngliche Lignin in Lösung [%]
Weizenstroh			
Rohstoff (trock.)	--	19,8	--
Hydrotherm. Rückstand (trock.)	52,8	8,9	76,3
Pappel			
Rohstoff (trock.)	--	23,1	--
Hydrotherm. Rückstand (trock.)	56,2	9,1	77,9
Fichte			
Rohstoff (trock.)	--	27,3	--
Hydrotherm. Rückstand (trock.)	64,6	12,2	71,1

Wie erwähnt, wäre es an sich möglich, durch Behandlung mit alkalischer Lösung den Ligninanteil weiter zu senken als dies beim hydrothermalen Abbau möglich ist. Dabei kommt es jedoch zu einer Zerstörung der Hemicellulose. Erfindungsgemäß wird nun zuerst die Biomasse mit Wasser durchströmt, wobei die Behandlungszeit nicht über 10 Minuten liegen soll, um die Hemicellulose nicht zu zerstören. Anschließend wird mit Lauge eluiert. Ein wesentlicher Vorteil dieser Vorbehandlungsart ist, daß in der ersten hydrothermalen Elution die vorhandene Hemicellulose noch unzerstört vorliegt, während sie bei der rein alkalischen Behandlung fast vollständig zu Säuren abgebaut wird. Diese Hemicellulose kann daher direkt oder nach einem Verzuckerungsschritt als Zuckerlösung einer weiteren Verwendung zugeführt werden.

In Tabelle 2 ist das Ergebnis der erfindungsgemäßen Behandlung von Weizenstroh dargestellt. Unter den angegebenen Bedingungen können relativ gute Pulpe-Ausbeuten zwischen 35 und 44,6 % erreicht werden, wobei das restliche Lignin im niederen Bereich von 0,8 bis 3,7 % liegt.

Tabelle 2

Hydrothermal und alkalibehandelte Weizenstrohproben				
Probe	Temperatur / °C/	NaOH Konz. /%/	Ausbeute /%/	Lignin /%/
WS 5	155	5	39,4	3,7
WS 4	160	5	38,6	1,3
WS 3	165	5	36,7	1,0
WS 12	160	2,5	42,1	1,7
WS 10/11	165	2,5	39,3	1,2
WS 8/9	170	2,5	39,3	1,0
WS 6/7	180	2,5	35,0	0,8
	160	1,0	44,6	2,4
	170	1,0	43,4	1,8

Sehr ähnliche Verhältnisse wie bei Weizenstroh und anderen Gräsern liegen bei der Behandlung von Harthölzern, z.B. Pappel, vor. Tabelle 3 gibt einige Meßwerte für Pappelholz wieder.

Tabelle 3

5	Hydrothermale und Alkalibehandlung von Pappelholz				
	Probe	Temperatur / ° C/	NaOH Konz. /%/	Ausbeute /%/	Lignin /%/
10		165	5	44,2	4,2
		170	"	36,1	2,0
		160	2,5	49,9	6,0
		165	"	43,3	4,8
		170	"	41,9	4,7
		160	1,0	49,0	5,4
		170	"	41,1	6,4

15 Auch bei Pappelholz liegen die Pulpe-Ausbeuten zwischen 36,1 und 49,9%, denen Ligninanteile von 2,0 bis 6,4% entsprechen.

Während bei der reinen hydrothermalen Behandlung von Weichhölzern wesentlich größere Ligninmengen im cellulosehaltigen Rückstand verbleiben als bei Gräsern und Harthölzern, kann durch die nachträgliche Alkalibehandlung eine starke Delignifizierung erreicht werden (Tab. 4).

20

Tabelle 4

25	Hydrothermale und alkalische Behandlung von Fichtenholz				
	Probe	Temperatur / ° C/	NaOH Konz. /%/	Ausbeute /%/	Lignin /%/
30		165	5	44,6	7,8
		170	"	38,2	7,1
		175	"	32,6	4,3
		170	2,5	44,8	6,6
		180	"	38,3	8,3
		190	"	35,6	8,3
		160	1,0	53,3	8,4
		170	"	52,8	8,7

35

Die Ligninkonzentrationen (4,3 bis 8,7%) liegen bei der Fichte allerdings etwas höher als bei den Gräsern oder Harthölzern. Die Pulpe-Ausbeute beträgt unter den angeführten Bedingungen 32,6 bis 53,3%.

Wie sich aus den vorstehenden Tabellen ergibt, führt die Anwendung von Natronlauge mit hoher Konzentration und hoher Temperatur zu einer Verringerung der Ausbeute. Dies ist ein wesentlicher Nachteil der rein alkalischen Hydrolyse, welche kaum unter 180 ° C bei einem NaOH-Gehalt von 5 % durchgeführt werden kann. Im vorliegenden Fall, wo die Behandlung mit Natronlauge nur den Zweck hat, den Ligningehalt im hydrothermal vorbehandelten Material zu verringern, kann mit Kombinationen von Temperatur und Konzentration gearbeitet werden, welche die Celluloseausbeute kaum reduzieren. Beträgt beispielsweise die NaOH-Konzentration bei 155 ° C 5 % , so kann sie bei einer Temperatur von 180 ° auf 2,5 % und darunter abgesenkt werden.

45

Patentansprüche

1. Verfahren zur Hydrolyse von Pflanzenmaterialien, insbesondere von Stroh und Holz, bei welchem Wasser in flüssiger Phase unter Druck bei Temperaturen zwischen 155 und 240 ° C durch das zerkleinerte Material hindurchgeleitet wird, **dadurch gekennzeichnet**, daß anschließend eine alkalische Lösung bei Temperaturen zwischen 150 und 220 ° C durch das zerkleinerte Material geleitet wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß das zerkleinerte Material zunächst bei 180 bis 220 ° C mit Wasser und dann bei 160 bis 180 ° C mit alkalischer Lösung durchströmt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Temperatur der alkalischen Lösung im Bereich von 160 bis 180 ° C umso höher gewählt wird, je niedriger die Konzentration von

50

55

NaOH im Bereich von 5 % bis 1 % liegt.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55