

 EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

 Anmeldenummer: 84105737.5

 Int. Cl.⁴: C 13 K 1/02

 Anmeldetag: 19.06.84

 Priorität: 16.06.83 DE 3321706
 03.10.83 DE 3335871

 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
 21.08.85 Patentblatt 85/34

 Benannte Vertragsstaaten:
 AT BE CH DE FR GB IT LI LU NL SE

 Anmelder: Deutsche Babcock Anlagen
 Aktiengesellschaft
 Duisburger Strasse 375
 D-4200 Oberhausen 1(DE)

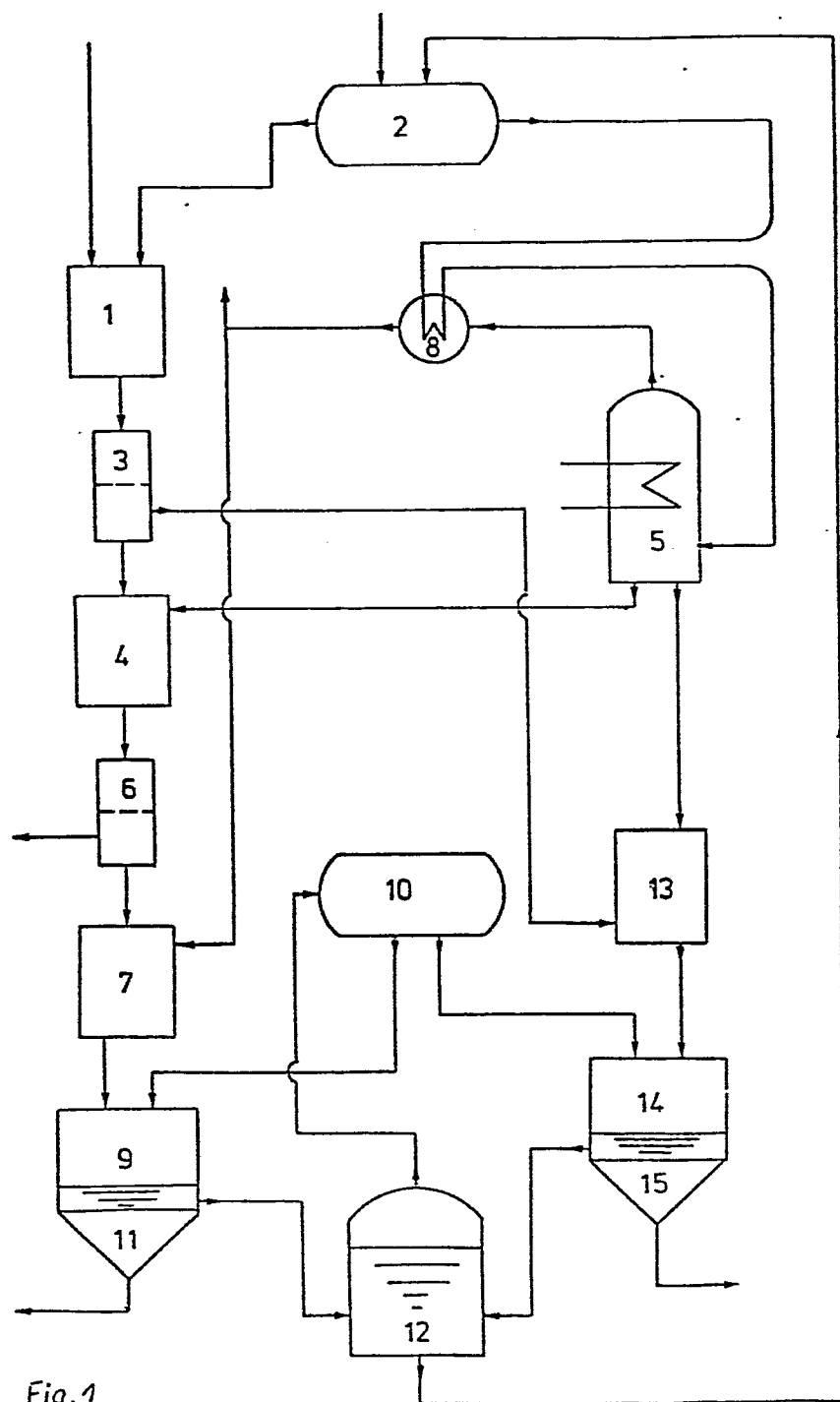
 Erfinder: Fick, Elmar, Prof. Dr. rer. nat.
 Veenweg 1
 D-4172 Kerken 1(DE)

 Erfinder: Wischniewski, Martin
 Fabritiusstrasse 38
 D-4150 Krefeld 11(DE)

 Vertreter: Planker, Karl-Josef, Dipl.-Phys.
 c/o BABCOCK-BSH AKTIENGESELLSCHAFT Parkstrasse
 29 Postfach 4 + 6
 D-4150 Krefeld 11(DE)

 Verfahren zur Säurehydrolyse von polysaccharidhaltigen Stoffen.

 Bei einem Verfahren zur Säurehydrolyse von polysaccharidhaltigen Stoffen, insbesondere zur Glucosegewinnung aus zellulosehaltigen Rohstoffen, werden erst die im Rohstoff enthaltenen Pentosane mit konzentrierter Orthophosphorsäure zu Pentosen hydrolysiert und zusammen mit der Orthophosphorsäure abgefiltert. Die im Filterkuchen verbleibenden Hexosane werden anschließend mit Pyrophosphorsäure, die aus der Orthophosphorsäure durch Verdampfen gewonnen wurde, zu Hexosen hydrolysiert. Die Trennung der Hexosen und Pentosen von den Phosphorsäuren erfolgt durch Auslaugung mit einem organischen Lösungsmittel (z.B. Butanol, Isopropanol, Aceton), wobei die Pyrophosphorsäure vorher in Orthophosphorsäure zurückverwandelt wird. Anschließend wird das organische Lösungsmittel von der Orthophosphorsäure abdestilliert und ebenso wie diese wieder verwendet (Figur 1).



Krefeld, den 4. Mai 1984

973 - TH/KU - A 83/05/07 EU

Deutsche Babcock Anlagen
Aktiengesellschaft
Duisburger Str. 375
4200 Oberhausen 1

Verfahren zur Säurehydrolyse von
polysaccharidhaltigen Stoffen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Säurehydrolyse von polysaccharidhaltigen Stoffen, insbesondere zur Glucosegewinnung aus zellulosehaltigen Rohstoffen.

5

Die Säurehydrolyse von polysaccharidhaltigen Stoffen ist bekannt. Die Polysaccharide werden durch Wasser unter der katalytischen Wirkung von Säuren in Monosaccharide aufgespalten, dabei nimmt im allgemeinen mit der Säurekonzentration die Geschwindigkeit der Hydrolyse zu.

10

Ein bekanntes Anwendungsgebiet ist der hydrolytische Abbau von Zellulose zu Glucose unter Verwendung von Mineralsäuren. Mit diesen Verfahren lassen sich zellulosehaltige Abfallstoffe (z.B. Holzspäne, Stroh etc.) einer weiteren Verwertung zuführen.

15

Einer größeren wirtschaftlichen Nutzung dieser Verfahren steht als größtes Hindernis die Säurerückgewinnung entgegen: da sich Glucose schon bei ca. 90 °C zu zersetzen beginnt, lassen sich nur niedrigsiedende Säuren destillativ zurückgewinnen. Bei der Verwendung von Salzsäure verhindern azeotrope Punkte im Gemisch Glucose - HCl - Wasser eine ausreichende Rückgewinnung der Säure; darüber hinaus treten so große Werk-

20

25

stoffprobleme auf (besonders bei Verwendung von gasförmigem HCl), daß diese Verfahren unwirtschaftlich sind.

- 5 Schwefelsäure läßt sich destillativ nicht von den Hexosen trennen, da diese bei der Siedetemperatur zerstört werden. Da die Schwefelsäure in hoher Konzentration zusätzlich oxidierend auf die Hexosen wirkt, ist man gezwungen, sie verdünnt (ca. 0,5 %) zu
10 verwenden und nach der Hydrolyse zu neutralisieren (z.B. mit Kalkmilch). Schwefelsäure ist daher beim derzeitigen Stand der Technik nicht zurückgewinnbar.
- 15 Die Verwendung von Phosphorsäure (genauer Orthophosphorsäure H_3PO_4) ist aus der DE-PS 304 400 bekannt. In dieser Schrift wird vorgeschlagen, Phosphorsäure zur Verzuckerung von Zellulose zu verwenden und anschließend mit Ätzkalk oder Kreide in ein hochwertiges Düngemittel umzuwandeln.
20

Das Verhalten der Zellulose in Phosphorsäure-Lösungen wurde mehrfach untersucht und veröffentlicht (z.B. über die Zellulose-Lösungen, Lund 1936; Ber.Dtsch. chem.Ges.69 549 (1936)). Auf die Hydrolyse unter Verwendung von Pyrophosphorsäure ($H_4P_2O_7$) wird
25 kein Hinweis gegeben. Eine wirtschaftliche Anwendung der Phosphorsäurehydrolyse schien ausgeschlossen, da diese nicht verdampfbar und wesentlich teurer als Salz- oder Schwefelsäure ist. Darüber hinaus verläuft
30 der hydrolytische Abbau in Orthophosphorsäure wesentlich langsamer als in Schwefelsäure entsprechender Konzentration.

Bei der Verwertung von Naturzellulose tritt eine weitere Schwierigkeit auf: die pflanzlichen Rohstoffe enthalten außer den Hexosanen (= Polysaccharide, die zu Hexosen hydrolisieren) auch große Anteile an Pentosanen (-sie hydrolisieren zu Pentosen) und Lignin als unerwünschte Begleitstoffe. Zum Beispiel besteht die Hemizellulose des Holzes zum größten Teil aus Pentosanen. Die Pentosane hydrolysieren schneller als die Hexosane und die daraus resultierenden Pentosen sind bei der späteren Verarbeitung der Hexosen (z.B. durch Vergärung zu Alkohol) unerwünscht. Es ist daher vorteilhaft, schon bei der Hydrolyse die Hexosen und Pentosen zu trennen. Dies wird durch eine zweistufige Hydrolyse erreicht. In der DE-OS 25 41 119 wird ein Verfahren zum Spalten eines polysaccharidhaltigen Rohstoffes durch Säurehydrolyse beschrieben, bei dem der Rohstoff zuerst einer über 10 Gew.-%igen Säure ausgesetzt wird, und anschließend mit einer verdünnten (unter 10 Gew.-%igen) Säure weiter behandelt wird, wobei Zucker- und Fettsäuren entstehen. In dieser Schrift wird ebenfalls angeführt, daß viele verschiedene Verfahren entwickelt worden sind, denen es gemeinsam ist, daß sie stufenweise funktionieren, entweder mit konzentrierter oder verdünnter Mineralsäure als Katalysator. Ebenfalls sind Verfahren bekannt, in denen in der ersten Stufe lediglich eine Dampfhydrolyse stattfindet (Seite 2, Mitte).

Es wird kein Hinweis gegeben, eine zweistufige Hydrolyse mit zwei verschiedenen Säuren stattfinden zu lassen, die wechselseitig ineinander übergeführt werden. Der Übergang von Ortho- in Pyrophosphorsäure ist mit einem reinen Aufkonzentrieren nicht vergleichbar, da die konzentrierte Orthophosphorsäure andere chemische Eigenschaften als die Pyrophosphorsäure aufweist.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Säurehydrolyse von polysaccharidhaltigen Stoffen, insbesondere zur Glucosegewinnung aus zellulosehaltigen Rohstoffen, bereitzustellen, bei dem die
5 verwendete Säure kostengünstig von den entstandenen Monosacchariden getrennt und zurückgewonnen werden kann.

Diese Aufgabe wird durch die Verwendung von Pyrophosphorsäure zur Hydrolyse der Hexosane gelöst.
10

Mit Pyrophosphorsäure läßt sich die Hydrolyse mit ausreichender Geschwindigkeit durchführen, und es ist möglich, sie kostengünstig, z.B. durch Auslaugung mit
15 einem organischen Lösungsmittel, von den Hydrolysaten zu trennen und zurückzuführen.

Durch die Maßnahme nach Anspruch 2 werden die Pentosane getrennt von den Hexosanen hydrolysiert, so
20 erhält man die Pentosen ebenfalls getrennt von den Hexosen.

Durch die Maßnahme nach Anspruch 3 werden die Phosphorsäuren vollständig von den übrigen Reaktionsprodukten der Hydrolyse getrennt.
25

Die Maßnahmen nach den Ansprüchen 4 - 9 sind besonders vorteilhafte Varianten des Verfahrens nach Anspruch 3, sowohl wegen ihrer verfahrenstechnischen
30 Durchführung als auch wegen ihrer Kostengünstigkeit. Insbesondere die Variante gemäß Anspruch 6 ermöglicht einen hohen Grad der Lösungsmittel- und Phosphorsäuren-Rückgewinnung bei geringen Kosten. In der Variante nach Anspruch 9 wird die Möglichkeit, die beiden
35 Phosphorsäuren ineinander überzuführen, zusätzlich

genutzt, um unerwünschtes Wasser aus dem Hydrolysat zu entfernen und so den Wirkungsgrad der Auslaugung zu erhöhen. Es hat sich gezeigt, daß die Ausfällung der Glucosen und die Trennung der Phosphorsäuren vom Lösungsmittel am effektivsten beim Vorliegen von reiner Orthophosphorsäure und in Abwesenheit von Wasser durchgeführt wird.

Die Zeichnung dient der Erläuterung der Erfindung.

10

Figur 1 zeigt das Fließschema einer vereinfacht dargestellten Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens.

15 Der zellulosehaltige Rohstoff (z.B. Holzabfälle, Stroh etc.) wird, ggfls. nach einer Konditionierung, in einem Reaktor 1 der Wirkung hochkonzentrierter Orthophosphorsäure H_3PO_4 ausgesetzt. Dies kann sowohl chargenweise, als auch kontinuierlich, z.B. im
20 Gegenstromverfahren erfolgen. Die Beschickung des Reaktors 1 mit Orthophosphorsäure erfolgt aus einem Behälter 2, in dem die zurückgewonnene Orthophosphorsäure gesammelt wird und etwaige geringe Verluste ergänzt werden. Durch die Orthophosphorsäure werden
25 die im Rohstoff enthaltenen Pentosane (z.B. aus der Hemizellulose) gelöst und zu Pentosen hydrolysiert, die anschließend in der Orthophosphorsäure gelöst sind. Diese Lösung wird anschließend mit einem Filter 3 von den nicht flüssigen Bestandteilen abgetrennt
30 und, wie später noch näher erläutert, anschließend weiter behandelt. Die Auflösungs- und Hydrolysegeschwindigkeit der im Rohstoff enthaltenen Hexosane (reine Zellulose) ist um Größenordnungen geringer als die der Pentosane, daher läßt sich die
35 Verweilzeit im Reaktor 1 so abstimmen, daß die

Pentosane hydrolysiert werden, ohne daß merkliche Anteile an Hexosanen in Lösung gehen. Sie bleiben zusammen mit Lignin und anderen unlöslichen Bestandteilen im Filterkuchen zurück.

5

Der Filterkuchen wird anschließend in einem weiteren Reaktor 4 mit Pyrophosphorsäure $H_4P_2O_7$ behandelt. Die Pyrophosphorsäure wurde aus Orthophosphorsäure in einem Verdampfer 5, der aus dem Behälter 2 versorgt wird, durch Erhitzen auf mindestens 250°C gewonnen.

Im Reaktor 4 werden die Hexosane von der Pyrophosphorsäure gelöst und vollständig zu Hexosen (überwiegend Zellulose in Glukose) hydrolysiert. Die entstehenden Hexosen lösen sich in der Pyrophosphorsäure und werden anschließend zusammen mit dieser in einem Filter 6 von den verbliebenen festen Rückständen (vor allem Lignin) getrennt. Die verfahrenstechnische Durchführung der Hydrolyse kann dabei analog zu der für den Reaktor 1 beschriebenen Weise erfolgen.

Das im Filter 6 anfallende Filtrat (Hexosen, Pyrophosphorsäure, Wasser) wird anschließend in einen Reaktor 7 eingeleitet, in dem solche Bedingungen (Temperatur, Druck) eingestellt sind, daß die Pyrophosphorsäure $H_4P_2O_7$ unter Aufnahme von Wasser vollständig in Orthophosphorsäure umgewandelt wird:

$H_4P_2O_7 + H_2O \longrightarrow 2H_3PO_4$. Das dazu benötigte zusätzliche Wasser kann zweckmäßigerweise aus dem Verdampfer 5 bezogen werden. Dazu wird es in einem Wärmetauscher 8 kondensiert, die abgegebene Wärme wird zum Vorheizen der Orthophosphorsäure vor Eintritt in den Verdampfer 5 verwendet. Bei der Wasserzugabe wird beachtet, daß möglichst wenig überschüssiges Wasser in der Orthophosphorsäure gelöst bleibt,

der Wasseranteil ist auf jeden Fall wesentlich geringer als 20 Gew.%. In der konzentrierten Orthophosphorsäure bleiben die Hexosen gelöst.

5 Das flüssige Gemisch aus Orthophosphorsäure, Hexosen und Wasser wird anschließend einem Trennapparat 9 zugeführt, in dem die Hexosen durch Auslaugung mit einem organischen Lösungsmittel abgetrennt werden. In der Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens nach
10 Fig.1 erfolgt die Trennung durch Extraktion der Phosphorsäure mit Butanol, in einer anderen Variante werden die Hexosen durch Zugabe von Isopropanol ausgefällt. Das Butanol wird aus dem Sammelbehälter 10 dem Trennapparat 9 (hier ein Extrakteur) zugeführt. Die
15 Phosphorsäure löst sich in dem Butanol auf, dadurch fallen die Hexosen in fester Form aus. Sie werden in einem Filter 11 von dem Butanol-Phosphorsäuregemisch getrennt und ihrer weiteren Verwertung (z.B. der Vergärung zu Alkohol) zugeführt.

20 Das Butanol-Phosphorsäuregemisch wird anschließend in einen Destillationsapparat 12 eingeleitet, wo durch Erhitzen das Butanol aus der Phosphorsäure ausgetrieben wird. Wieder verflüssigt wird es danach in den
25 Sammelbehälter 10 zurückgeführt, wo auch eventuelle Verluste ersetzt werden. Die Phosphorsäure wird in den Behälter 2 zurückgeführt.

Das im Filter 3 abgetrennte Filtrat (Pentosen, Orthophosphorsäure, Wasser) wird in einem Reaktor 13 mit
30 Pyrophosphorsäure aus dem Verdampfer 5 angereichert. Die Bedingungen im Reaktor 13 sind so eingestellt, daß die zugeführte Pyrophosphorsäure zusammen mit dem Wasser zu Orthophosphorsäure gemäß der Gleichung
35
$$\text{H}_2\text{O} + \text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7 \longrightarrow 2\text{H}_3\text{PO}_4$$
 umgewandelt wird.

Unter Vermeidung der Zuführung von überschüssiger Pyrosäure wird dem Filtrat so das Wasser entzogen. Das führt zu einem höheren Wirkungsgrad bei der anschließenden Auslaugung. Dazu wird das flüssige Gemisch aus Orthophosphorsäure und Pentosen einem Trennapparat 14 zugeführt, wo die Phosphorsäure mit Butanol aus dem Sammelbehälter 10 extrahiert wird. Bei der Extraktion fallen die Pentosen in fester Form aus, sie werden mit einem Filter 15 von der Butanol-Phosphorsäurelösung getrennt und ihrer weiteren Verwertung zugeführt. Die Verfahrensführung entspricht dabei der bei der Hexosenabtrennung. Das Gemisch Butanol-Phosphorsäure wird ebenfalls dem Destillationsapparat 12 zugeführt, wo auf eben beschriebene Weise das Butanol abgetrennt und in den Sammelbehälter 10 zurückgeführt wird; ebenso erfolgt eine Rückführung der Phosphorsäure in den Behälter 2.

Bei einer anderen Variante des Verfahrens wird anstelle der Butanolextraktion eine Auslaugung mit Isopropanol durchgeführt. Durch Zuführung von Isopropanol in die Phosphorsäure - Hexosen bzw. Pentosen-Lösung wird deren Löslichkeit so entscheidend verringert, daß die Pentosen bzw. Hexosen ausfallen und abgefiltert werden können. Die Trennung des Gemisches Isopropanol-Phosphorsäure erfolgt anschließend ebenfalls über eine Destillation. Das Verfahrensschema entspricht daher auch dem von Figur 1.

In einer bevorzugten Variante des Verfahrens werden die Hexosen und Pentosen durch Zugabe von Aceton abgetrennt. Bei diesem Verfahren wird das flüssige Gemisch aus Orthophosphorsäure, Hexosen und Wasser aus dem Reaktor 7 in den Trennapparat 9 eingeleitet, wo ihm aus dem Sammelbehälter 10 Aceton zugemischt wird. Die Phosphorsäure löst sich in dem Aceton auf,

- dadurch trennen sich die Hexosen aus dem Gemisch ab, dies erfolgt zunächst durch Absinken in sirupartiger Konsistenz. Nach einiger Zeit, die gegebenenfalls durch Zugabe von Kristallisationskernen verkürzt werden kann, kristallisieren die Glucosen und werden im Filter 11 von dem Aceton-Phosphorsäuregemisch getrennt. Es ist ebenfalls möglich, bereits den noch flüssigen Glucose-Sirup abzutrennen, und zur vollständigen Entfernung der Phosphorsäure mehrmals mit Aceton zu waschen. Die Acetonreste werden durch Erhitzen auf eine Temperatur oberhalb von 56°C, bei der noch keine thermischen Schädigungen der Glucose auftreten, entfernt.
- 15 Das Aceton-Phosphorsäure-Gemisch wird anschließend in den Destillationsapparat 12 eingeleitet, wo durch Erhitzen das Aceton aus der Phosphorsäure ausgetrieben wird. Durch den niedrigen Siedepunkt des Acetons (56°C) läßt sich die Destillation ohne großen Energieaufwand durchführen. Wieder verflüssigt wird das Aceton danach in den Sammelbehälter 10 zurückgeführt, wo auch evtl. Verluste ersetzt werden. Die Phosphorsäure wird in den Behälter 2 zurückgeführt.
- 25 Das aus dem Reaktor 13 anfallende Gemisch aus Pentosen und Orthophosphorsäure wird dem Trennapparat 14 zugeführt, wo die Phosphorsäure von den Pentosen durch Zugabe von Aceton abgetrennt wird. Diese Trennung erfolgt analog zu dem vorhin für die Hexosen beschriebenen Verfahren.
- 30 Die Rückgewinnung des Acetons und der Phosphorsäure erfolgt ebenfalls entsprechend.

Krefeld, den 4. Mai 1984
973 - TH/Kü - A 83/05/07 EU

Deutsche Babcock Anlagen
Aktiengesellschaft
Duisburger Str. 375
4200 Oberhausen 1

Patentansprüche

1. Verfahren zur Säurehydrolyse von polysaccharidhaltigen Stoffen, insbesondere zur Glucosegewinnung aus zellulosehaltigen Rohstoffen, gekennzeichnet durch die Verwendung von Pyrophosphorsäure zur Hydrolyse der Hexosane.
5
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß vor der Zugabe von Pyrophosphorsäure die Pentosane unter Verwendung von Orthophosphorsäure
10 zumindest teilweise hydrolysiert und zusammen mit der Orthophosphorsäure abgetrennt werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Trennung der Pyrophosphorsäure und/oder der Orthophosphorsäure von den Hydrolyseprodukten durch Auslaugung mit einem organischen Lösungsmittel erfolgt.
15
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Trennung durch Extraktion der Säure mit Butanol erfolgt.
20
5. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Trennung der Hexosen und/oder Pentosen durch Ausfällen mit Isopropanol als Lösungsmittel für die Säure durchgeführt wird.
25

6. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Hexosen und/oder Pentosen durch Zugabe von Aceton abgetrennt werden.
- 5 7. Verfahren nach Anspruch 3 - 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Lösungsmittel von der Phosphorsäure durch Destillation getrennt wird.
- 10 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 3 - 7, dadurch gekennzeichnet, daß man die Pyrophosphorsäure vor der Zugabe des Lösungsmittels in Orthophosphorsäure überführt.
- 15 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 3 - 8, dadurch gekennzeichnet, daß dem Gemisch vor der Lösungsmittelzugabe durch Zugabe von Pyrophosphorsäure Wasser unter Bildung von Orthophosphorsäure entzogen wird.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0151671

Nummer der Anmeldung

EP 84 10 5737

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. ³)
Y	CHEMICAL ABSTRACTS, Band 79, Nr. 10, 10. September 1973, Seiten 110-111, Nr. 55218p, Columbus, Ohio, US; SU - A - 374 371 (A. VONK) 20-03-1973 * Zusammenfassung *	1-9	C 13 K 1/02
Y	US-A-3 658 588 (JAMES R. HARVEY) * Ansprüche 1,2; Seite 1, Spalte 1, Zeilen 31-35 *	1-9	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. ³)
			C 13 K
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 07-11-1984	Prüfer DECOCKER L.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			

L 22 Form 1504 02 85