



(10) **DE 10 2016 225 827 B4** 2019.04.11

(12) **Patentschrift**

(21) Aktenzeichen: **10 2016 225 827.3**
(22) Anmeldetag: **21.12.2016**
(43) Offenlegungstag: **21.06.2018**
(45) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: **11.04.2019**

(51) Int Cl.: **D21C 3/26 (2006.01)**

Innerhalb von neun Monaten nach Veröffentlichung der Patenterteilung kann nach § 59 Patentgesetz gegen das Patent Einspruch erhoben werden. Der Einspruch ist schriftlich zu erklären und zu begründen. Innerhalb der Einspruchsfrist ist eine Einspruchsgebühr in Höhe von 200 Euro zu entrichten (§ 6 Patentkostengesetz in Verbindung mit der Anlage zu § 2 Abs. 1 Patentkostengesetz).

(73) Patentinhaber:
**FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT zur Förderung
der angewandten Forschung e.V., 80686
München, DE; Linde Aktiengesellschaft, 80331
München, DE**

(74) Vertreter:
**Pfenning, Meinig & Partner mbB Patentanwälte,
80339 München, DE**

(72) Erfinder:
**Leschinsky, Moritz, Dr., 04229 Leipzig, DE;
Buchmann, Michael, Dr., 01324 Dresden, DE**

(56) Ermittelter Stand der Technik:

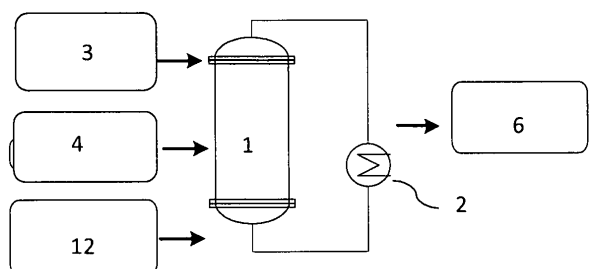
DE	28 30 476	A1
DE	10 2014 221 238	A1
DE	689 17 600	T2
EP	2 016 222	B1
WO	2011/ 150 436	A1

**PETER, W.; HÖGLINGER, O.: Herstellung
von Kunstfaserzellstoff nach dem Organosolv-
Aufschlußverfahren. In: Lenzinger Berichte, 1986,
H. 61, S. 12-16. - ISSN: 0024-0907**

**SIXTA, H. ; SCHILD, G. ; BALDINGER, Th.: Die
Wasservorhydrolyse von Buchenholz. In: Das
Papier, Bd. 46, 1992, H. 9, S. 527-541. - ISSN 0031-
1340**

(54) Bezeichnung: **Zweistufiges Aufschlußverfahren zur chemischen Fraktionierung von Lignocellulose**

(57) Hauptanspruch: Zweistufiges Aufschlußverfahren zur chemischen Fraktionierung von Lignocellulose bei dem
a) die Lignocellulose in einer ersten Stufe mit Wasserdampf oder Wasser bei Temperaturen über 100°C und einem Druck von mehr als 1 bar (absolut) behandelt wird (Dampfvorhydrolyse),
b) anschließend in einer zweiten Stufe die in der ersten Stufe behandelte Lignocellulose bei Temperaturen über 80 °C und einem Druck von mehr als 1 bar (absolut) mit einer Extraktionslösung, enthaltend Wasser sowie mindestens ein Lignin lösendes organisches Lösungsmittel unter Extraktion von Lignin aus der Lignocellulose und Lösen des Lignins in der Extraktionslösung behandelt und anschließend die Lignocellulose von der Extraktionslösung separiert wird, wobei zwischen den beiden Stufen die Temperatur nicht unter 80°C reduziert wird.



Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein zweistufiges Aufschlussverfahren zur chemischen Fraktionierung von Lignocellulose. Hierbei wird in einer ersten Stufe die Lignocellulose mit Wasserdampf oder Wasser bei Temperaturen oberhalb von 100°C und erhöhten Drücken (d.h. bei Drücken von mehr als 1 bar absolut) vorbehandelt. In einer zweiten Stufe erfolgt eine Extraktion der vorbehandelten Lignocellulose mit einer Extraktionslösung, wobei Lignin aus der Lignocellulose gelöst wird. Kennzeichnendes Merkmal des erfindungsgemäßen Verfahrens ist dabei, dass zwischen den beiden Stufen die Temperatur nicht unter 80°C reduziert wird.

[0002] Um Lignocellulose nach dem heutigen Stand des Organosolv-Verfahrens aufzuschließen, d. h. Lignin und Hemicellulose möglichst definiert von der Cellulosefaserfraktion zu trennen, werden üblicherweise Temperaturen von 150°C-200°C, vorzugsweise ca. 170-190°C, benötigt. Gleichzeitig werden zur erfolgreichen Extraktion der o. g. Stoffe Konzentrationen von 50% w/w +- 30% w/w eines organischen Lösungsmittels, üblicherweise eines aliphatischen Alkohols in Wasser verwendet. In erster Linie kommen hierbei Methanol oder Ethanol zum Einsatz. Dieses gilt gleichermaßen für ein absatzweise und ein kontinuierlich arbeitendes Verfahren.

[0003] Die heute üblichen wasserbasierten alkalischen oder sauren absatzweise oder kontinuierlich betriebenen Aufschlussverfahren (Sulfat- bzw. Sulfit-Verfahren und deren Abwandlungen) benötigen vergleichbare Temperaturen und Verweilzeiten, kommen aber durch die Abwesenheit von vergleichsweise niedrigsiedenden organischen Lösemitteln bei gleicher Temperatur mit einem ca. halb so hohen Designdruck wie Organosolv-Verfahren aus. Für diese Verfahren existiert eine Vielzahl kostenoptimierter und risikominimierter technischer Lösungen für alle Aufgabenstellungen.

[0004] Für das herkömmliche Organosolv-Verfahren ergeben sich daraus beim Biomasseaufschluss erhebliche Wettbewerbsnachteile hinsichtlich der Investitions- und Betriebskosten (große Apparatewandstärken bei vergleichsweise teuren Konstruktionswerkstoffen) und eine Vielzahl technischer Risiken, welche durch teure Sonderlösungen abgefangen werden müssen. Die technischen Risiken betreffen insbesondere Wellendurchführungen von Biomasseein- und -austragssystemen in den Kocher, Umlaufpumpen, Wärmetauscher und andere Apparate. Ferner wird bei weit verbreiteter direkter Beheizung der Kocherkreisläufe mittels Sattedampf oder überhitztem Dampf ein etwa doppelt so hoher Netzdruck wie üblich benötigt.

[0005] Auch die dem Kocher direkt nachgeschalteten, immer noch lösemittelbeaufschlagten Apparate, welche unabhängig von der Betriebsweise des Kochers i. d. R. kontinuierlich arbeiten, wie z. B. MC-Pumpen, Druckdiffuseure, Waschpressen etc. sind von diesen Problemen betroffen.

[0006] Die Vorbehandlung von Biomasse spielt eine entscheidende Rolle im Konzept einer integrierten Lignocellulose-Bioraffinerie für die Bereitstellung von Cellulose, Hemicellulosen und Lignin und deren Weiterverarbeitung zu Zellstoffen, Chemikalien oder Biokraftstoffen. Das Konzept der Lignocellulose-Bioraffinerie beinhaltet als einen integralen Bestandteil eine Vorbehandlung der eingesetzten Lignocellulose. Hierbei wird durch Einsatz von organischen Lösungsmitteln bzw. im wässrigen, sauren oder alkalischen Medium die Lignocellulose mit dem Ziel einer verbesserten Zugänglichkeit des Rohstoffes für eine fermentative oder chemische Weiterverarbeitung aufgeschlossen. Dabei geht es grundsätzlich darum, den Faserverbund zu lösen und eine Lockerung der Struktur der Lignocellulose zu erreichen. Bei den chemischen Aufschlussverfahren wird in der Regel zusätzlich eine Fraktionierung der Hauptbestandteile angestrebt, wobei entweder das Lignin oder die Kohlenhydrate gelöst werden.

[0007] Im Folgenden wird mit dem Zweck der Einordnung des Organosolv-Aufschlusses ein kurzer Überblick über die wichtigsten und für eine industrielle Anwendung vielversprechendsten Verfahren gegeben. Es kann grundsätzlich zwischen strukturerhaltenden und strukturabbauenden Verfahren unterschieden werden. Bei strukturerhaltenden Verfahren bleibt durch reine Komponententrennung die Grundstruktur der Hauptbestandteile vollständig oder weitgehend erhalten. Bei strukturabbauenden Verfahren bleibt die Grundstruktur der Hauptkomponenten nicht erhalten und wird durch thermochemische oder biochemische Reaktionen abgebaut. In der Praxis existieren jedoch keine vollständig strukturerhaltenden Verfahren, so dass lediglich eine Abstufung von „nahezu vollständig strukturerhaltenden Verfahren“ bis hin zu „völlig strukturverändernden Verfahren“ aufgestellt werden kann.

[0008] Das Organosolv-Verfahren ist klar in die strukturerhaltenden Verfahren einzuordnen. Andere Verfahren, bei denen die Struktur weitgehend erhalten wird, sind die Autohydrolyse/Hydrothermolyse, die alkalischen Aufschlussverfahren, der Sulfitaufschluss, der Aufschluss mit anderen Alkoholen, organischen Säuren und ionischen Flüssigkeiten. Bei der enzymatischen Verzuckerung und der Verzuckerung mit Mineralsäuren wird die

Struktur der Cellulose weitgehend abgebaut und Glukose gewonnen, wobei die Ausbeuten und Eigenschaften der Produkte hinsichtlich der weiteren Anwendbarkeit sehr unterschiedlich sind. Im Folgenden sind die verschiedenen Verfahren kurz beschrieben.

Autohydrolyse/Hydrothermolysse

[0009] Es gibt eine Vielzahl von Prozessen, die nach dem Prinzip der Autohydrolyse ablaufen. Das Grundprinzip besteht in der Behandlung von Lignocellulose bei erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck in wässrigem Medium, wobei es zur Depolymerisation von Lignin, Hemicellulosen und Cellulose kommt. In der Folge lösen sich nur die Abbauprodukte, die wasserlöslich sind. Das Verfahren der Autohydrolyse bzw. Hydrothermolysse ist einfach und robust und der Einsatz von Chemikalien ist nicht zwingend nötig. Allerdings ist eine saubere Fraktionierung der Biomassebestandteile allein mit diesem Verfahrensansatz nur unter höherem Aufwand möglich. Somit ist die stoffliche Nutzung des Lignins aufgrund starker Unreinheiten derzeit nur schwer umsetzbar. Es wird in der Regel ein sehr stark mit Kohlenhydraten, Proteinen und anorganischen Komponenten verunreinigtes Lignin erhalten, das für eine stofflich-chemische Nutzung nicht oder nur nach aufwändiger Reinigung geeignet sein kann. Nach dem Prinzip der Autohydrolyse verlaufen z.B. die Verfahren der Aquasolv-Hydrothermolysse, der Vorhydrolyse beim zweistufigen Vorhydrolyse-Kraft-Zellstoffprozess zur Chemiezellstoffgewinnung oder das Steam-Explosion-Verfahren.

Alkalische Aufschlussverfahren

[0010] Auch beim alkalischen Aufschluss von Lignocellulose gibt es verschiedene Verfahren, allen voran den Kraft-Aufschluss (Sulfataufschluss) und den Soda-Aufschluss. Produkte sind der aus Cellulose und Hemicellulosen bestehende Zellstoff und die sogenannte Schwarzlauge. Der Prozess ist im Rahmen des Kraft-Verfahrens für die Herstellung von Zellstoff weltweit etabliert. Das in der Schwarzlauge enthaltene Lignin kann zu gewissen Anteilen vor der Rückgewinnung der Aufschlusschemikalien ausgeschleust werden und einer stofflichen Nutzung zugeführt werden. Die Ausschleusung erfolgt dabei unter hohem technischem Aufwand und unter Einsatz erheblicher Chemikalienmengen (z.B. Lignoboost-Verfahren). Der Großteil des Lignins (ca. 80 %) muss bei der Rückgewinnung der Aufschlusschemikalien thermisch genutzt werden. Aufgrund der Größe und Verbreitung von Kraft-Zellstofffabriken stellt der Prozess dennoch eine potentiell sehr wichtige Quelle für die Gewinnung von Lignin dar. Der alkalische Aufschluss stellt trotz der meist schwefelbasierten und aufwendigen Chemikalienrückgewinnung ein etabliertes und effizientes Verfahren zur Zellstoffgewinnung dar. Das sogenannte Kraft-Lignin enthält im Vergleich zu Organosolv-Lignin 1-2 % organisch gebundenen Schwefel und höhere Anteile anorganischer Komponenten (ca. 0,5-3 %). Zudem weist es andere Eigenschaften auf (z.B. starken Geruch aufgrund der Schwefelkomponenten, anderes thermoplastisches Verhalten).

Sulfitaufschluss

[0011] Auch beim Sulfitaufschluss existiert eine große Bandbreite an Verfahrensvarianten, wobei die Sulfonierung von Lignin mit SO_2 ein zentraler Bestandteil des Prozesses ist. In der Folge erhält man ein wasserlösliches, stark schwefelhaltiges Ligninderivat. Produkte sind der aus Cellulose und Hemicellulosen bestehende Zellstoff und die Ablauge, welche entweder energetisch im Rahmen der Rückgewinnung der Aufschlusschemikalien oder stofflich genutzt werden kann. Große Mengen der Lignosulfonate werden der energetischen Nutzung zugeführt, hauptsächlich zur Bereitstellung der Prozessenergie. Hauptanwendung für die teilweise noch aufzuräumenden Lignosulfonate ist die Additivierung von Zement. Diese stellt aktuell die größte industrielle Anwendung von Lignin dar. Darüber hinaus gibt es etliche Nischenanwendungen. Weitere Bestandteile der Ablauge sind Xylose, Furfural und Essigsäure, welche als Nebenprodukte gewonnen werden können. Nachteile des Sulfitprozesses sind eine aufwändige Chemikalienrückgewinnung und einhergehende hohe Schwefelverluste.

Aufschluss mit Alkoholen und organischen Säuren

[0012] Für den Aufschluss mit Alkoholen gibt es eine Reihe von Verfahren, bei welchen unterschiedliche Alkohole eingesetzt werden und die bei verschiedenen Temperaturen, Drücken und pH-Werten ablaufen. Die Aufschlussverfahren mit organischen Lösungsmitteln und Säuren werden unter dem Begriff Organosolv-Verfahren zusammengefasst.

[0013] Bei den Aufschlussverfahren mit Alkoholen kommen in den meisten Fällen Methanol, Ethanol oder Propanol als Lösungsmittel zum Einsatz, wobei häufig Katalysatoren wie Schwefelsäure oder Natronlauge zugesetzt werden. Die Lignocellulose wird entsprechend mit einem Lösungsmittel, Wasser und einem Katalysator in einem Reaktor bei 165 - 200 °C, einem Druck von 15 - 35 bar und einem pH-Wert im sauren Be-

reich von **2- 4** oder im alkalischen Bereich von **13 - 14** für 2 - 4 h aufgeschlossen. Drei Verfahrensbeispiele sind der EtOH-Wasser-Aufschluss, das Organocell-Verfahren und das Monoethanolaminverfahren (MEA-Verfahren). Vorteile des Ethanol-Wasser-Aufschlusses gegenüber den konventionellen Aufschlussverfahren wie Kraft oder Sulfit sind die annähernd vollständige und einfache Rückgewinnung der Aufschlusschemikalien durch Destillation des eingesetzten Alkohols, eine selektive Fraktionierung, die Gewinnung von sehr reinem und reaktivem Lignin und vor allem geringere Korrosionsprobleme gegenüber dem Aufschluss mit organischen Säuren. MEA-Verfahren und Organocell-Verfahren erfordern, im Gegensatz zum Ethanol-Wasser-Aufschluss, eine aufwändige Chemikalienrückgewinnung. Schwierigkeiten in der Prozessführung bilden bei den meisten Aufschlussverfahren mit organischen Lösungsmitteln die hohen Drücke, die besondere Anforderungen an die Aufschlussapparaturen stellen, sowie im Vergleich zu den zuvor genannten Aufschlussverfahren deutlich höheren Anforderungen an den Explosionsschutz.

[0014] Auf dem Gebiet der Aufschlussverfahren mit organischen Säuren gibt es ebenfalls eine Vielzahl von Prozessen. Hierzu zählen bspw. das Milox-Verfahren, das Formacell-Verfahren, das Acetosolv-Verfahren und das Acetocell-Verfahren. Bei diesen Aufschlussverfahren wird Lignocellulose unter Zugabe von Wasser, Ameisensäure oder Essigsäure als Lösungsmittel und gegebenenfalls Katalysatoren (HCl oder H₂O₂) aufgeschlossen. Die Rohstoffe werden bei 110 - 190 °C, einem Druck von 1 - 13 bar und bei einem pH-Wert von 1 - 3 für 4 - 6 h aufgeschlossen. Produkte sind einerseits eine Fraktion aus Cellulose und Restlignin und andererseits die Ablauge, welche hauptsächlich aus Hemicellulosen, Lignin, Neben- und Abbauprodukten des Lignins und der Kohlenhydrate sowie den entsprechenden Lösungsmitteln besteht. Vorteile dieser Verfahren sind, dass sowohl die Gewinnung von chemischen Nebenprodukten als auch prinzipiell ein druckloser Aufschluss möglich ist. Nachteile sind die korrosionsbedingten hohen Werkstoffanforderungen sowie die entsprechenden Explosionsschutz-Anforderungen.

Mehrstufige Aufschlussverfahren mit Alkoholen und organischen Säuren

[0015] Bei der Autohydrolyse werden Acetylgruppen aus den Hemicellulosen durch eine autokatalytische Reaktion abgespalten. Die Konzentration an Essigsäure in der Flüssigphase nimmt mit steigender Reaktionszeit zu, was zu einer Abnahme des pH-Wertes führt. Der pH-Wert erreicht nach einer gewissen Reaktionszeit ein Minimum von ca. **3-4**, das nicht unterschritten wird. Die aus der Biomasse freigesetzte Essigsäure katalysiert wiederum die Spaltung der β -(1-4)-glycosidischen Bindungen der Hemicellulosen, was zu einer Verringerung des Molekulargewichts der Hemicellulosen führt und schließlich zur Bildung von wasserlöslichen Oligo- und Monosacchariden. Im weiteren Verlauf der Autohydrolyse kommt es zudem zu Dehydratisierungsreaktionen der Monosaccharide, was die Bildung von Kondensations- und Abbauprodukten auslöst. Produkte der Autohydrolyse von Lignocellulose sind eine feste Fraktion mit Cellulosefasern und Lignin, eine gelöste Fraktion mit Hemicellulosen und löslichen Extraktstoffen, Ligninresten und Essigsäure sowie wasserdampfflüchtigen Produkte wie z.B. Furfural.

[0016] Die Autohydrolyse wird als erste Verfahrensstufe beim zweistufigen Vorhydrolyse-Kraft-Verfahren zur Gewinnung von Chemiezellstoffen eingesetzt. Dabei wird die Vorhydrolyse zum Abbau der im Holz enthaltenen Hemicellulosen genutzt, um so die erforderlichen Reinheitsgrade für den Cellulosegehalt im Zellstoff zu erzielen. Beim Vorhydrolyse-Kraft-Verfahren kann die Vorhydrolyse entweder bei hohem Flottenverhältnis mit Massenverhältnissen (Wasser/Holz) von z.B. 3/1 bis **6/1** als sogenannte Wasservorhydrolyse durchgeführt werden oder bei niedrigen Flottenverhältnissen von 0,8/1 bis **2/1** als sogenannte Dampfvorhydrolyse. Bei der Wasservorhydrolyse entsteht im Reaktor eine freie, wässrige Lösung, die einen Großteil der abgebauten Hemicellulosen enthält und als Vorhydrolysat verwertet werden kann. Bei der Dampfvorhydrolyse ist so wenig freies Wasser im Reaktor enthalten, dass kein oder nur wenig freies Vorhydrolysat im Reaktor anfällt. Das Vorhydrolysat verbleibt in diesem Fall größtenteils im freien Porenvolumen der Lignocellulose.

[0017] Um auch mit einer Dampfvorhydrolyse beim Vorhydrolyse-Kraft-Verfahren hohe Reinheitsgrade der Cellulose zu erzielen ist in EP 0672207 B1 ein Verfahren beschrieben, bei dem direkt nach der Dampfvorhydrolyse der Aufschlussreaktor mit heißer, stark alkalischer Schwarzlauge und ggf. Weißlauge befüllt wird, so dass die Hydrolyseprodukte neutralisiert werden und die dabei entstandene Neutralisationslauge anschließend mit frischer Weißlauge zumindest partiell aus dem Reaktor verdrängt wird (Wizani, W., Krotschek, A., Schuster, J., Lackner, K. 1994. Process for the production of viscose pulp, Voest Alpine Industrieanlagenbau GmbH, Lenzing AG). Dieses Verfahren ermöglicht es, die ansonsten bei der Durchführung einer Dampfvorhydrolyse entstehenden Nachteile auf die Ligninentfernung beim anschließenden Kraftaufschluss zu eliminieren. Ausreichend reine Chemiezellstoffe konnten zuvor nur mithilfe einer Wasservorhydrolyse erzeugt werden, bei der allerdings große Mengen an Vorhydrolysaten anfallen, deren Entsorgung oder Verwertung mit hohem Aufwand verbunden ist. Andererseits können mit dem in EP 0672207 B1 beschriebenen Verfahren keine Nebenprodukte

aus den hydrolysierten Hemicellulosen gewonnen werden, da diese beim alkalischen Kraft-Aufschluss bzw. der Neutralisation mit Lauge vollständig zu diversen Hydroxycarbonsäuren abgebaut werden.

[0018] Auch das Verfahren in der EP 2 016 222 B1 kommt nicht ohne einen zusätzlichen Verfahrensschritt aus. Hier wird mittels des Kraft-Verfahrens ein Chemiezellstoff aus einem cellulosischen Ausgangsmaterial gewonnen. Das Verfahren beinhaltet allerdings neben der vorherigen Dampfbehandlung des cellulosischen Ausgangsmaterials auch eine nachträgliche Weiterbehandlung des durch Kochung erhaltenen Zellstoffes mit einer Kalt-Alkali-Extraktion (CCE).

[0019] Die WO 2011/150436 A1, aus der ebenfalls ein Verfahren zur Gewinnung von Hydrolysaten aus lignozellulosischen Materialien bekannt ist, schreibt hingegen eine Adsorption als weiteren Verfahrensschritt vor. Direkt nach der Vorhydrolyse und vor der Weiterverarbeitung werden die ligninhaltigen Bestandteile an einem geeigneten Adsorbens adsorbiert.

[0020] Im Zusammenhang mit dem Holzaufschluss mit organischen Lösungsmitteln wurden ebenfalls mehrfach zweistufige Verfahrenskonzepte beschrieben, bei denen in der ersten Stufe eine Autohydrolyse mit einer anschließenden Lösungsmittelextraktion als zweite Stufe kombiniert wurde.

[0021] Es konnte festgestellt werden, dass im Anschluss an eine Autohydrolyse von Pappelholz das Lignin durch Extraktion mit Dioxan-Wasser-Gemischen oder verdünnter Natronlauge unter atmosphärischen Bedingungen weitgehend entfernt werden konnte. Dabei zeigte sich, dass bei der Autohydrolyse ein relativ enges Parameterfenster, gekennzeichnet durch Temperatur und Verweilzeit der Autohydrolyse, einzuhalten ist, um bei der anschließenden Lösungsmittelextraktion ein Maximum an Lignin zu entfernen. Bei einem Flottenverhältnis von 1:1, Temperaturen von 220 °C und Verweilzeiten von 8 Minuten bei der Autohydrolyse konnten mehr als 80 % des Lignins in der nachfolgenden Dioxan-Wasser Extraktion entfernt werden (Lora, J. H., Wyman, MN. 1978. DELIGNIFICATION OF HARDWOODS BY AUTOHYDROLYSIS AND EXTRACTION. Tappi, 61 (6), 47-50).

[0022] Basierend auf dieser Erkenntnis folgten verschiedene Veröffentlichungen zu zweistufigen Verfahrenskonzepten für den Organosolv-Aufschluss. Es wurde veröffentlicht, dass eine Wasservorhydrolyse von Kiefernholz bei 180 °C bzw. 200 °C die Delignifizierung bei einem anschließenden Butanol-Wasser-Aufschluss um 2 % bzw. 3 % verbessern konnte (April, G. C., Bharoocha, R., Sheng, J., Hansen, S. 1982. Prehydrolysis achieves higher organosolv delignification. Tappi, 65(2)). Ebenso wurde ein Verfahrenskonzept vorgeschlagen, bei dem der Dampfautohydrolyse ein Aufschluss mit Ethylenglycol folgt (Thring, R.W., Chornet, E., Overend, R.P. 1993. FRACTIONATION OF WOODMEAL BY PREHYDROLYSIS AND THERMAL ORGANOSOLV PROCESS STRATEGY, RECOVERY OF CONSTITUENTS, AND SOLVENT FRACTIONATION OF LIGNINS SO PRODUCED. Canadian Journal of Chemical Engineering, 71(1), 116-123).

[0023] Im Zusammenhang mit dem Ethanol-Wasser-Aufschluss konnte allerdings von Peter und Höglinger (Peter, W., Höglinger, 1986, Herstellung von Kunstfaserzellstoff nach dem Organosolv-Aufschlussverfahren. Lenzinger Berichte (61), 2626-2641) keine Verbesserung der Delignifizierung durch die Einführung einer Dampf-Vorhydrolyse gefunden werden. Stattdessen trat nach einer Dampfbehandlung von 30 Minuten bei 195 °C und anschließendem Ethanol-Wasser Aufschluss bei ebenfalls 195 °C eine deutliche Verschlechterung der Delignifizierung ein, was sich in einer höheren Kappazahl sowie einem erhöhten Splittergehalt äußerte. Diese Verschlechterung erfolgte, obwohl das Parameterfenster der Autohydrolyse in dem von Lora and Wayman (1978) als optimal beschriebenen Parameterraum gewählt wurde. Aufgrund dieser Veröffentlichung war nicht damit zu rechnen, dass ein zweistufiger Ethanol-Wasser-Aufschluss mit Dampfvorhydrolyse erfolgsversprechend sein kann.

[0024] Zahlreiche weitere Studien zu zweistufigen Organosolv-Verfahrenskonzepten beschäftigen sich mit einer Vorhydrolyse zur Abtrennung und Gewinnung der Hemicellulosen in der ersten Stufe. Ziel dieser Konzepte ist es, die Hemicellulosen durch ihre vorgeschaltete Extraktion als separaten Stoffstrom zu gewinnen und so deren Abbau im anschließenden Organosolv Prozess zu verhindern. Allen Konzepten ist gleich, dass nach der Vorhydrolyse, die meist bei hohem Flottenverhältnis durchgeführt wird, der Reaktor abgekühlt und entspannt, das Vorhydrolysat vom Holzurückstand abgetrennt und dieser in der Regel mit Wasser gewaschen wird, bevor der zweite Schritt des Organosolv-Aufschlusses folgt. Vorgeschlagen wurde diesbezüglich die Vorhydrolyse von Kiefern- und Laubholz bei Flottenverhältnissen von 10:1 bei Temperaturen von nur 130 °C unter Zusatz von SO₂ als saurem Katalysator und anschließendem Ethanol-Wasser-Aufschluss (Aravamuthan, R., Chen, W., Zargarian, K., April, G. 1989. Chemicals from wood: Prehydrolysis/organosolv methods, Biomass, 20(3), 263-276).

[0025] Ruiz et al. (Ruiz, H. A., Ruzene, D. S., Silva, D. P., da Silva, F. F. M., Vicente, A. A., Teixeira, H. A. 2011. Development and Characterization of an Environmentally Friendly Process Sequence (Autohydrolysis and Organosolv) for Wheat Straw Delignification. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 164(5), 629-641) beschreiben die Wasservorhydrolyse von Weizenstroh bei Flottenverhältnis 10:1 und 180 °C mit anschließendem alkalischen Ethanol-Wasser-Aufschluss unter Zusatz von 0,1 % Natronlauge.

[0026] Huijgen et al. (Huijgen, W. J. J., Smit, A. T., de Wild, P. J., den Uil, H. 2012. Fractionation of wheat straw by prehydrolysis, organosolv delignification and enzymatic hydrolysis for production of sugars and lignin. *Bioresource Technology*, 114, 389-398) beschreiben, dass bei einer mit Schwefelsäure katalysierten Wasservorhydrolyse von Weizenstroh bei 175 °C, Flottenverhältnis 7,5:1 und 30 Minuten Verweilzeit die nachfolgende Delignifizierung im Ethanol-Wasser-Aufschluss verschlechtert wird und dies durch höhere Temperaturen im zweiten Verfahrensschritt ausgeglichen werden muss.

[0027] Im Gegensatz dazu konnten von Brosse et al. (Brosse, N., El Hage, R., Sannigrahi, P., Ragauskas, A. 2010. DILUTE SULPHURIC ACID AND ETHANOL ORGANOSOLV PRETREATMENT OF *Miscanthus x Giganteus*. *Cellulose Chemistry and Technology* 44(1-3), 71-78; Brosse, N., Sannigrahi, P., Ragauskas, A. 2009. Pretreatment of *Miscanthus x giganteus* Using the Ethanol Organosolv Process for Ethanol Production. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 48(18), 8328-8334) Bedingungen für eine Schwefelsäure-katalysierte Vorhydrolyse gefunden werden, die zu einer verbesserten Delignifizierung führten: Das atmosphärische Kochen von *Miscanthus* Mehl mit verdünnter Schwefelsäure unter Rückfluss bei Flottenverhältnissen von 10:1 konnte die Delignifizierung beim anschließenden Ethanol-Wasser-Aufschluss bei 170-180 °C leicht verbessern.

[0028] Caparros et al. (Caparros, S., Ariza, J., Carrote, G., Lopez, F., Diaz, M. J. 2007. Optimization of *Paulownia fortune* L. autohydrolysis-organosolv pulping as a source of xylooligomers and cellulose pulp. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 46(2), 623-631) schlugen einen Wasservorhydrolyse-Organosolv-Prozess vor, bei dem eine Wasservorhydrolyse bei 190 °C mit einem alkalischen Ethanol-Wasser-Aufschluss bei 180 °C unter Zusatz von Natriumcarbonat und Anthrachinon.

[0029] Romani et al. (Romani, A., Garrote, G., Lopez, F., Parajo, J. C. 2011. *Eucalyptus globulus* wood fractionation by autohydrolysis and organosolv delignification. *Bioresource Technology*, 102(10), 5896-5904) untersuchten die Wasservorhydrolyse von *Eucalyptus globulus* bei Flottenverhältnis 8:1 und anschließendem autokatalytischem Organosolv-Aufschluss bei 175 und 200 °C.

[0030] Die Kombination einer milden Wasservorhydrolyse bei Temperaturen zwischen 130 und 150 °C unter Zusatz von 2-Naphtol und anschließendem Ethanol-Wasser-Aufschluss bei 170 °C wurde von El Hage et al. (El Hage, R., Chrusciel, L., Desharanais, L., Brosse, N. 2010. Effect of autohydrolysis of *Miscanthus x giganteus* on lignin structure and organosolv delignification. *Bioresource Technology*, 101(23), 9321-9329) vorgeschlagen. Dabei konnte der Zusatz von 2-Naphtol bei der Vorhydrolyse die ansonsten beobachtete Verminderung der Delignifizierung im Organosolv-Aufschluss teilweise kompensieren.

[0031] Als eine Abweichung zum Verfahrenskonzept der Wasservorhydrolyse zur Ausschleusung der Hemicellulosen wurde eine Steam-Explosion-Behandlung bei ca. 200 °C (1,5 MPa) für 4,5 Minuten mit schlagartiger Entspannung, Wäsche und anschließendem alkalischen Ethanol-Wasser-Aufschluss unter Zusatz von 0,1 % Natronlauge bei 180 °C beschrieben (Hongzhang, C., Liying, L. 2007. Unpolluted fractionation of wheat straw by steam explosion and ethanol extraction. *Bioresource Technology* 98(3), 666-676).

[0032] Eine Steam-Explosion-Behandlung ist auch aus der DE 689 17 600 T2 in Kombination mit einer anschließenden Extraktion bekannt.

[0033] Die Kombination einer Wasservorhydrolyse von Reisstroh mit einer anschließenden atmosphärischen Ethanol-Wasser-Extraktion bei 30 °C wurde von Moniz et al. (Moniz, P., Lino, J., Duarte, L. C., Roseiro, L. B., Boeriu, C. G., Pereira, H., Carvalheiro, F. 2015. Fractionation of Hemicelluloses and Lignin from Rice Straw by Combining Autohydrolysis and Optimised Mild Organosolv Delignification. *Bioresources*, 10(2), 2626-2641) beschrieben. Dabei konnte nach der Wasservorhydrolyse durch die ethanolische Extraktion bis zu 40 % des im Rohstoff enthaltenen Lignins extrahiert werden.

[0034] Insgesamt konnte bisher jedoch kein veröffentlichtes Verfahrenskonzept identifiziert werden, bei dem eine Dampf-Vorhydrolyse erfolgreich, d.h. ohne deutliche Verschlechterung der Delignifizierung, mit einem anschließenden besonders milden Ethanol-Wasser-Aufschluss kombiniert wurde.

[0035] Ausgehend hiervon ist es somit Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren zur Extraktion von Lignocellulose anzugeben, das die zuvor genannten Nachteile vermeidet, d. h. bei dem eine deutliche Verschlechterung der Delignifizierung vermieden werden kann.

[0036] Dieses Verfahren wird mit den Merkmalen des Patentanspruchs 1 gelöst. Die jeweilig abhängigen Patentansprüche stellen dabei vorteilhafte Weiterbildungen dar.

[0037] Die Erfindung betrifft somit ein zweistufiges Aufschlussverfahren zur chemischen Fraktionierung von Lignocellulose bei dem

a) die Lignocellulose in einer ersten Stufe mit Wasserdampf oder Wasser bei Temperaturen über 100°C und einem Druck von mehr als 1 bar (absolut) behandelt wird (Dampfvorbehandlung),

b) anschließend in einer zweiten Stufe die in der ersten Stufe behandelte Lignocellulose bei Temperaturen über 80 °C und einem Druck von mehr als 1 bar (absolut) mit einer Extraktionslösung, enthaltend Wasser sowie mindestens ein Lignin lösendes organisches Lösungsmittel unter Extraktion von Lignin aus der Lignocellulose und Lösen des Lignins in der Extraktionslösung behandelt und anschließend die Lignocellulose von der Extraktionslösung separiert wird,

wobei zwischen den beiden Stufen die Temperatur nicht unter 80°C reduziert wird.

[0038] Beide essentiellen Stufen des erfindungsgemäßen Verfahrens werden somit bei Überdruck (d.h. bei einem Druck von mehr als 1 bar absolut) durchgeführt.

[0039] Überraschenderweise konnte die von Peter et al. getroffene Aussage über den Aufschluss in der Dampfphase nicht pauschal bestätigt werden, wenngleich sie für das von Peter et al. untersuchte Zeit-Temperatur-Fenster, beschrieben durch den sogenannten P-Faktor, nachgewiesenermaßen gültig ist. Stattdessen konnte ein Zeit-Temperatur-Fenster gefunden werden, das einen Aufschluss in der Dampfphase sinnvoll ermöglicht.

[0040] Die beschriebene Erfindung ermöglicht einen absatzweise oder kontinuierlich durchgeführten Aufschlussprozess unter Verwendung organischer Lösemittel, insbesondere aliphatischer Alkohole, insbesondere Ethanol, bei Systemdrücken, welche vergleichbar mit denen von wässrigen Aufschlussverfahren sind. Die Raum-Zeit-Ausbeute des Verfahrens wird dabei im Vergleich zum heutigen Stand der Technik nicht gravierend beeinflusst.

[0041] Durch den Aufschluss in der Dampfphase ergibt sich eine einfacher sicherzustellende homogene Temperaturverteilung im Lignocellulosebett bei gleichzeitig besserem Wärmeübergang als in der Flüssigphase. Dadurch ergeben sich kürzere Aufheizzeiten und ein homogeneres Kochresultat sowie Einsparungen in den Betriebskosten. Die Lignocellulose ist für die nachfolgende Lösemittelextraktion bereits so aufgeschlossen, dass diese bei vergleichbarer Ausbeute trotz niedriger Temperaturen ähnlich schnell verläuft wie beim Organosolv-Verfahren nach dem Stand der Technik bei deutlich höheren Temperaturen.

[0042] Im Gegensatz zum heutigen Stand der Technik ermöglicht das neue Verfahren damit die Verwendung bereits kommerziell verfügbarer technischer Lösungen für alle Bereiche der Aufschlussapparaturen mit verhältnismäßig geringem technischem Aufwand und Risiko. Sogar die bisher undenkbbare Umrüstung bestehender Zellstoffanlagen auf das neue Verfahren wird damit möglich.

[0043] Insgesamt werden die genannten Nachteile des Organosolv-Aufschlusses gegenüber den momentan üblichen Aufschlussverfahren hinsichtlich höherer Investitionskosten und größerer technischer Risiken weitestgehend neutralisiert. Das neue Aufschlussverfahren ermöglicht hohe Ausbeuten an Zellstoff, reinem Lignin und Hemicellulose-basierten Produkten für die Faserindustrie und für chemische Zwecke, welche aus den erhaltenen Stoffströmen verhältnismäßig einfach dargestellt werden können. Dadurch ergibt sich eine stark verbesserte Wettbewerbsfähigkeit gegenüber den etablierten Aufschlussverfahren der Zellstoffindustrie und darüber hinaus eine ideale Nutzung in Bioraffinerien.

[0044] Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform wird der Druck zwischen den Stufen a) und b) des erfindungsgemäßen Verfahrens nicht unter 1 bar (absolut) entspannt.

[0045] Insbesondere schließt sich Stufe b) unmittelbar, d.h. ohne Unterbrechung direkt an Stufe a) an.

[0046] Die Behandlung der Lignocellulose mit Wasserdampf (Dampfzustand bei Zugabe überhitzt, gesättigt, oder nass), oder Wasser in der ersten Stufe a) kann bei Temperaturen von 110 bis 250 °C, bevorzugt 120 bis 220 °C, insbesondere von 160 bis 190 °C, über einen Zeitraum von 20 bis 240 min, bevorzugt von 20 bis 120 min, besonders bevorzugt von 30 bis 90 min und bei Drücken von 1,4 bis 40 bar (absolut), bevorzugt 2 bis 23,2 bar (absolut), besonders bevorzugt 6,2 bis 11,6 bar (absolut), durchgeführt werden.

[0047] Alternativ oder zusätzlich hierzu ist es möglich, dass die Behandlung der Lignocellulose mit der Extraktionslösung in der zweiten Stufe b) bei Temperaturen der Extraktionslösung von 80 bis 240 °C, bevorzugt von 100 bis 200 °C, insbesondere von 140 bis 160 °C, über einen Zeitraum von 1 bis 480 min, bevorzugt von 30 bis 240 min, besonders bevorzugt von 60 bis 180 min und bei Drücken von 2 bis 20 bar (absolut), bevorzugt 6 bis 18 bar (absolut), besonders bevorzugt 10 bis 14 bar (absolut) durchgeführt wird.

[0048] Zwischen den einzelnen Stufen ist die Temperatur über 80°C, bevorzugt nicht unter 140°C reduziert. Der Druck ist zwischen den einzelnen Stufen nicht unter 1 bar (absolut), bevorzugt nicht unter 6 bar (absolut), besonders bevorzugt nicht unter 10 bar (absolut) entspannt.

[0049] Die jeweiligen bevorzugten Temperaturen setzen somit voraus, dass bereits in der ersten Stufe entsprechend hohe Temperaturen und Drücke vorherrschen.

[0050] Eine bevorzugte Ausführungsform sieht vor, dass das mindestens eine, Lignin lösende organische Lösungsmittel ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus aliphatischen Alkoholen, insbesondere Ethanol, Methanol oder Mischungen hieraus.

[0051] Weiter ist es von Vorteil, dass die Extraktionslösung das mindestens eine Lignin lösende organische Lösungsmittel in einem Massenanteil von 80% bis 20%, bevorzugt von 70% bis 30%, besonders bevorzugt von 60% bis 40% enthält.

[0052] Gegebenenfalls kann die Extraktionslösung zusätzlich Katalysatoren beinhalten, die z.B. den pH-Wert der Extraktionslösung beeinflussen. Mögliche Katalysatoren sind beispielsweise anorganische Säuren, insbesondere Schwefelsäure. Hierdurch kann der pH-Wert der Extraktionslösung auf z.B. 1 bis 6, bevorzugt 1,5 bis 5, insbesondere 2 bis 4 eingestellt werden. Alternativ kann die Extraktionslösung als Katalysator auch anorganische Basen, insbesondere Natriumhydroxid beinhalten, wodurch der pH-Wert der Extraktionslösung auf 5-14, bevorzugt von 7-14, insbesondere 8-13 eingestellt werden kann.

[0053] Besonders bevorzugt ist, wenn die Lignocellulose vor und/oder während und/oder nach der ersten Stufe a) und/oder der zweiten Stufe b) durch mechanische Einwirkung und/oder mittels eines Druckgradienten zerkleinert wird.

[0054] Beispielsweise kann vorgesehen sein, dass vor Beginn der Vorbereitung in Stufe a) die Lignocellulose insbesondere mechanisch zerkleinert wird bzw. während einer oder beider Stufen a) (oder b)) die Lignocellulose durch Variation des Drucks, d. h. durch einen Druckgradienten zerkleinert wird.

[0055] Eine besonders ökonomische Verfahrensführung ergibt sich, wenn das extrahierte Lignin aus der separierten Extraktionslösung zurückgewonnen wird und dadurch die Extraktionslösung regeneriert wird.

[0056] Die Extraktionslösung kann gegebenenfalls weiteren Aufarbeitungsschritten (z. B. Destillation) unterzogen werden, insbesondere nach Durchführung dieser weiteren Aufreinigungsschritte kann die Extraktionslösung erneut beim Verfahren in Stufe b) verwendet werden.

[0057] Weiter vorzugsweise wird die separierte Lignocellulose mit einer Waschlösung, enthaltend Wasser sowie mindestens ein Lignin lösendes organisches Lösungsmittel, gewaschen, wozu vorzugsweise wie voranstehend beschrieben, regenerierte Extraktionslösung eingesetzt wird.

[0058] Alternativ oder zusätzlich hierzu kann es gegeben sein, dass die separierte Lignocellulose mit Wasser gewaschen wird, wobei sich vorzugsweise der Waschschrift mit Wasser dem Waschschrift mit einer Waschlösung nach vorhergehendem Anspruch anschließt.

[0059] Bei der zuvor genannten Ausführungsform ist es vorteilhaft, wenn das Wasser nach dem Waschschrift aufbereitet wird, wobei insbesondere im Waschwasser enthaltenes Lösungsmittel zurückgewonnen wird.

[0060] Zusätzlich ist es vorteilhaft, wenn beim Waschvorgang mit Waschlösung und/oder Wasser die Lignocellulose im Gegenstrom und/oder Kreuzstrom mit der Waschlösung und/oder dem Wasser behandelt wird.

[0061] Insbesondere ist die Lignocellulose ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus verholzten Pflanzenteilen, insbesondere Holzhackschnitzel von Laub- oder Nadelhölzern und/oder Teilen von Einjahrespflanzen wie Miscanthus oder Stroh.

[0062] Das Verfahren kann kontinuierlich oder batchweise geführt werden.

[0063] Die Behandlung der Lignocellulose mit Wasserdampf oder Wasser und die Behandlung mit Extraktionslösung können in derselben Apparatur oder in separaten, nacheinander geschalteten Apparaturen durchgeführt werden.

[0064] Sowohl bei der batchweisen, als auch bei der kontinuierlichen Verfahrensführung können beide Verfahrensstufen a) und b) in derselben Apparatur durchgeführt werden. Im Falle einer kontinuierlichen Verfahrensführung hat die Apparatur dann mehrere Zonen, die nacheinander von der zu behandelnden Lignocellulose durchlaufen werden.

[0065] Besonders bevorzugt wird die Behandlung der Lignocellulose mit Waschlösung und/oder Wasser in separaten Apparaturen durchgeführt, d. h. abschließende Aufbereitungsschritte wie Waschen werden in separaten, von den Stufen a) und b) getrennten Apparaturen durchgeführt.

[0066] Die Beaufschlagung der Lignocellulose mit heißem Wasserdampf bzw. Wasser bewirkt zum einen eine Inertisierung des Behandlungssystems, zum anderen eine Verdrängung von Luft aus der zu behandelnden Lignocellulose. Insbesondere bei Durchführung beider Stufen des Verfahrens in einer geschlossenen Apparatur definiert die Stufe a), d. h. die Einleitung von heißem Wasserdampf bzw. Wasser den späteren Betriebsdruck der für das Verfahren verwendeten Aufschlussapparatur.

[0067] Die zweite Stufe b) kann als Reaktivextraktion bezeichnet werden. Hierbei werden insbesondere Lignin, aber auch gelöste Zucker aus der Lignocellulose extrahiert. Das in Stufe b) entstehende Extrakt kann beispielsweise mit frischem wässrigem Lösungsmittelgemisch oder einem lösemittelhaltigen Waschfiltrat, das in einem nachgelagerten Waschschrift der extrahierten Lignocellulose anfällt (siehe detaillierte Beschreibung weiter unten) verdrängt werden. Dies ermöglicht eine nahezu vollständige Extraktgewinnung, eine Nachextraktion und Abkühlung der Lignocellulose vor den gegebenenfalls stattfindenden nachgelagerten Nachbehandlungsschritten, insbesondere Waschschriften.

[0068] Die Zerfaserung der Lignocellulose kann insbesondere mittels eines dafür geeigneten Apparat (batchweises Verfahren) oder mittels eines Druckgradienten, insbesondere über Blasventile (insbesondere bevorzugt bei kontinuierlicher Verfahrensführung) stattfinden.

[0069] Die vorliegende Erfindung wird anhand der nachfolgenden Ausführungen näher erläutert, ohne die Erfindung hierauf zu beschränken.

[0070] Jeweils 70 kg (atro) Buchenhackschnitzel wurden im Pilotmaßstab in einem 400 L großen Reaktor (Arbeitsvolumen) unter verschiedenen Bedingungen mit und ohne Dampfvorhydrolyse durch eine Kochung der Holzhackschnitzel mit Ethanol-Wasser-Mischungen aufgeschlossen. Der Aufschluss erfolgte in allen Fällen bei einer Startkonzentration von 50 % (w/w) Ethanol in der Kochlauge, einem Flottenverhältnis von 3,2 zu 1 (Masse Holz atro zu Masse Ethanol-Wasser-Gemisch) unter Einsatz von 1,1 % Schwefelsäure bezogen auf die Holztrockenmasse. Bei den Versuchen ohne Dampfvorhydrolyse erfolgte ein Bedämpfen der Hackschnitzel mit Wasserdampf bei maximal 100 °C unter atmosphärischen Bedingungen, bei den Versuchen mit Dampfvorhydrolyse wurde zusätzlich anschließend bei höherem Druck und höherer Temperatur (siehe Tabelle 1) die Dampfbehandlung für einen gewissen P-Faktor (Berechnet nach Sixta et al 1992 (Sixta H., Schild G., Baldinger

T.: Die Wasservorhydrolyse von Buchenholz. Das Papier (1992): 9,527-539), 2006 (Sixta, H. (2006) Multistage kraft pulping. In: Handbook of Pulp. Ed. Sixta, H. Wiley-VCH. Weinheim. Pp. 325-365)) fortgesetzt.

Tabelle 1: Versuchsbedingungen und wichtige Parameter von Organosolv-Aufschlussversuchen ohne (Vergleichsbeispiel) und mit (Beispiele 1 und 2) Dampfvorhydrolyse

Aufschluss Nr.	Vergleichsbeispiel	Beispiel 1	Beispiel 2
Maximaltemperatur Wasserdampfbehandlung (°C)	100 °C	173 °C	176°C
Maximaldruck Wasserdampfbehandlung (bar absolut)	1	12,2	12,0
Flottenverhältnis Vorhydrolyse	-	1,1	1,0
Minimaltemperatur zwischen Vorhydrolyse und Aufschluss (°C)	-	121	143
P-Faktor Vorhydrolyse	0	2116	965
Flottenverhältnis Aufschluss	3,2	3,2	3,2
Temperatur Aufschlusslösung vor Zugabe Kocher (°C)	170	140	155
Temperatur Aufschluss	170	150	155
Druck Aufschluss (bar absolut)	21	13	13
Dauer Aufschluss (Minuten bei T _{max})	83	30	134
H-Faktor (berechnet mit EA 125, 6 kJ/mol)	1000	123	435

[0071] Nach Abschluss des Bedämpfens bzw. nach Erreichen des jeweiligen P-Faktors wurde das bereits auf die gewünschte Aufschlusstemperatur vorgeheizte Ethanol-Wasser-Gemisch in den Kocher gepumpt. Durch Umwälzen der Kochlauge über einen mit dem Aufschlussbehälter verbundenen Wärmetauscher und durch das Holzhackschnitzelbett erfolgte der eigentliche Organosolv-Aufschluss. Dabei reichert sich die Aufschlusslösung, die auch als Kochlauge bezeichnet wird, mit Lignin und Hemicellulosen an. Aus der Kochlaugezirkulation wurden regelmäßig über den zeitlichen Verlauf des Aufschlusses Proben genommen und hinsichtlich des Lignin- und Hemicellulosegehaltes analysiert. Der Versuchsaufbau ist vereinfacht in **Fig. 1** dargestellt und umfasst dabei einen Kocher **1** mit einem Arbeitsvolumen von 400 l. Die darin enthaltene Lösung wird im Kreislauf geführt und mittels eines Wärmetauschers **2** auf Temperatur gehalten. In den Kocher werden Holzchips **3**, Wasserdampf **4** sowie ein Ethanol-Wassergemisch **5** aufgegeben. Proben der erhaltenen Kochlauge **6** können an geeigneter Stelle entnommen werden.

[0072] Die Bestimmung des Ligningehaltes in den Kochlaugeproben erfolgte durch Zugabe von Wasser, Zentrifugation des entstehenden Niederschlags und dessen gravimetrischer Bestimmung. Die Bestimmung des Xylangehaltes erfolgte aus dem nach Ligninfällung und Zentrifugation verbleibenden Überstand durch chromatografische Bestimmung des Xylosegehaltes nach analytischer Totalhydrolyse.

[0073] Aus **Fig. 2** ist der Verlauf der Ligninkonzentration in der Kochlauge über die Aufschlusszeit ersichtlich. Dabei wird deutlich, dass die Vorhydrolyse einen deutlichen Einfluss auf die anschließende Delignifizierung hat. Je nach gewählten Versuchsbedingungen kann sich die Vorhydrolyse gegenüber dem Vergleichsbeispiel ohne Vorhydrolyse positiv (Beispiel 2) oder negativ (Beispiel 1) auf die Delignifizierung mit Ethanol-Wasser auswirken. In jedem Fall ergibt sich gemäß Tabelle 1, dass in den Versuchen mit Dampfvorhydrolyse der Anlagendruck beim Aufschluss auf maximal 12 bar Überdruck gegenüber 20 bar Ü beim Referenzaufschluss absenken ließ und im anschließenden Organosolv-Aufschluss das Holz delignifiziert werden konnte. Bei der richtigen Wahl der Vorhydrolyse- und Aufschlussbedingungen und damit der besonders bevorzugten Verfahrensvariante konnte zusätzlich die Delignifizierungsgeschwindigkeit gegenüber dem Vergleichsbeispiel deutlich gesteigert werden.

[0074] Neben dem Einfluss auf die Delignifizierung konnte für die besonders bevorzugte erfindungsgemäße Verfahrensvariante (Beispiel 2) ein positiver Einfluss auf die Lösung von Xylan aus dem Holz beobachtet werden. Durch die geeignete Kombination von Vorhydrolysebedingungen und Aufschlussbedingungen konnten höhere Konzentrationen an monomerer und oligomerer Xylose in der Kochlauge freigesetzt werden als beim Vergleichsbeispiel (**Fig. 3**).

Patentansprüche

1. Zweistufiges Aufschlussverfahren zur chemischen Fraktionierung von Lignocellulose bei dem
 - a) die Lignocellulose in einer ersten Stufe mit Wasserdampf oder Wasser bei Temperaturen über 100°C und einem Druck von mehr als 1 bar (absolut) behandelt wird (Dampfvorhydrolyse),
 - b) anschließend in einer zweiten Stufe die in der ersten Stufe behandelte Lignocellulose bei Temperaturen über 80 °C und einem Druck von mehr als 1 bar (absolut) mit einer Extraktionslösung, enthaltend Wasser sowie mindestens ein Lignin lösendes organisches Lösungsmittel unter Extraktion von Lignin aus der Lignocellulose und Lösen des Lignins in der Extraktionslösung behandelt und anschließend die Lignocellulose von der Extraktionslösung separiert wird, wobei zwischen den beiden Stufen die Temperatur nicht unter 80°C reduziert wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass zwischen den Stufen a) und b) des erfindungsgemäßen Verfahrens nicht unter 1 bar (absolut) entspannt wird.
3. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Behandlung der Lignocellulose mit Wasserdampf oder Wasser in der ersten Stufe a) bei Temperaturen von 110 bis 250 °C, bevorzugt 120 bis 220 °C, insbesondere von 160 bis 190 °C, über einen Zeitraum von 20 bis 240 min, bevorzugt von 20 bis 120 min, besonders bevorzugt von 30 bis 90 min und bei Drücken von 1,4 bis 40 bar (absolut), bevorzugt 2,0 bis 23,2 bar (absolut), besonders bevorzugt 6,2 bis 11,6 bar (absolut) durchgeführt wird.
4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Behandlung der Lignocellulose mit der Extraktionslösung in der zweiten Stufe b) bei Temperaturen der Extraktionslösung von über 80 °C bis 240 °C, bevorzugt von 100 bis 200 °C, insbesondere von 140 bis 160 °C, über einen Zeitraum von 1 bis 480 min, bevorzugt von 30 bis 240 min, besonders bevorzugt von 60 bis 180 min und bei Drücken von 2 bis 20 bar (absolut), bevorzugt 6 bis 18 bar, besonders bevorzugt 10 bis 14 bar (absolut) durchgeführt wird.
5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass zwischen den beiden Stufen sowohl die Temperatur nicht unter 80°C, bevorzugt nicht unter 140°C reduziert als auch der Druck nicht unter 1 bar (absolut), bevorzugt nicht unter 6 bar (absolut), besonders bevorzugt nicht unter 10 bar (absolut) entspannt werden.
6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass das mindestens eine Lignin lösende organische Lösungsmittel ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus aliphatischen Alkoholen, insbesondere Ethanol, Methanol oder Mischungen hieraus.
7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Extraktionslösung Wasser und das mindestens eine Lignin lösende organische Lösungsmittel in einem Massenanteil von 80 % bis 20 %, bevorzugt von 70 % bis 30 %, besonders bevorzugt von 60 % bis 40 % enthält.
8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Extraktionslösung zusätzlich Katalysatoren, insbesondere Katalysatoren, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus anorganischen Säuren, insbesondere Schwefelsäure, so dass der pH-Wert der Extraktionslösung bevorzugt von 1 bis 6, weiter bevorzugt 1,5 bis 5, insbesondere 2 bis 4 beträgt, oder anorganische Basen, insbesondere Natriumhydroxid, so dass der pH-Wert der Extraktionslösung bevorzugt von 5-14, weiter bevorzugt von 7-14, insbesondere 8-13 beträgt, beinhaltet.

9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Lignocellulose vor und/oder während und/oder nach der ersten Stufe a) und/oder der zweiten Stufe b) durch mechanische Einwirkung und/oder mittels eines Druckgradienten zerfasert wird.

10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass das extrahierte Lignin aus der separierten Extraktionslösung zurückgewonnen wird und dadurch die Extraktionslösung regeneriert wird.

11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass die separierte Lignocellulose mit einer Waschlösung, enthaltend Wasser sowie mindestens ein Lignin lösendes organisches Lösungsmittel gewaschen wird, wozu vorzugsweise eine nach vorhergehendem Anspruch regenerierte Extraktionslösung eingesetzt wird.

12. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass die separierte Lignocellulose mit Wasser gewaschen wird, wobei sich vorzugsweise der Waschschrift mit Wasser dem Waschschrift mit einer Waschlösung nach vorhergehendem Anspruch anschließt.

13. Verfahren nach vorhergehendem Anspruch, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Wasser nach dem Waschschrift aufbereitet wird, wobei insbesondere im Waschwasser enthaltenes Lösungsmittel zurückgewonnen wird.

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 oder 13, **dadurch gekennzeichnet**, dass beim Waschvorgang mit Waschlösung und/oder Wasser die Lignocellulose im Gegenstrom und/oder Kreuzstrom mit der Waschlösung und/oder dem Wasser behandelt wird.

15. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Lignocellulose ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus verholzten Pflanzenteilen, insbesondere Holzhackschnitzel von Laub- oder Nadelhölzern und/oder Teilen von Einjahrespflanzen wie Miscanthus oder Stroh.

16. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Verfahren kontinuierlich oder batchweise geführt wird.

17. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Behandlung der Lignocellulose mit Wasserdampf und die Behandlung mit Extraktionslösung in derselben Apparatur oder in separaten, nacheinander geschalteten Apparaturen durchgeführt wird.

18. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Behandlung der Lignocellulose mit Waschlösung und/oder Wasser in separaten Apparaturen durchgeführt wird.

Es folgen 2 Seiten Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

Fig. 1

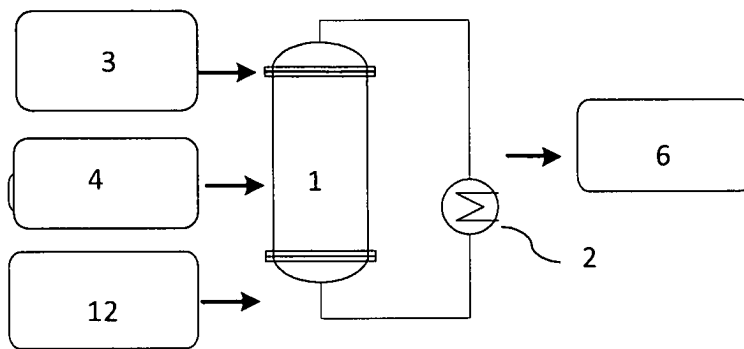
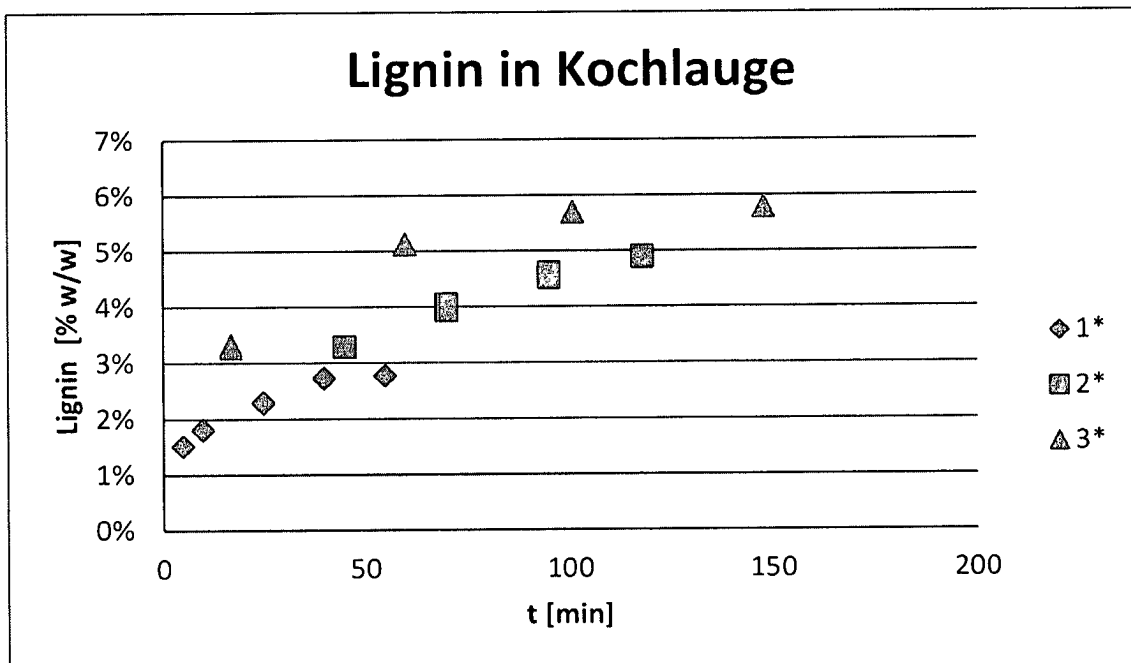


Fig. 2

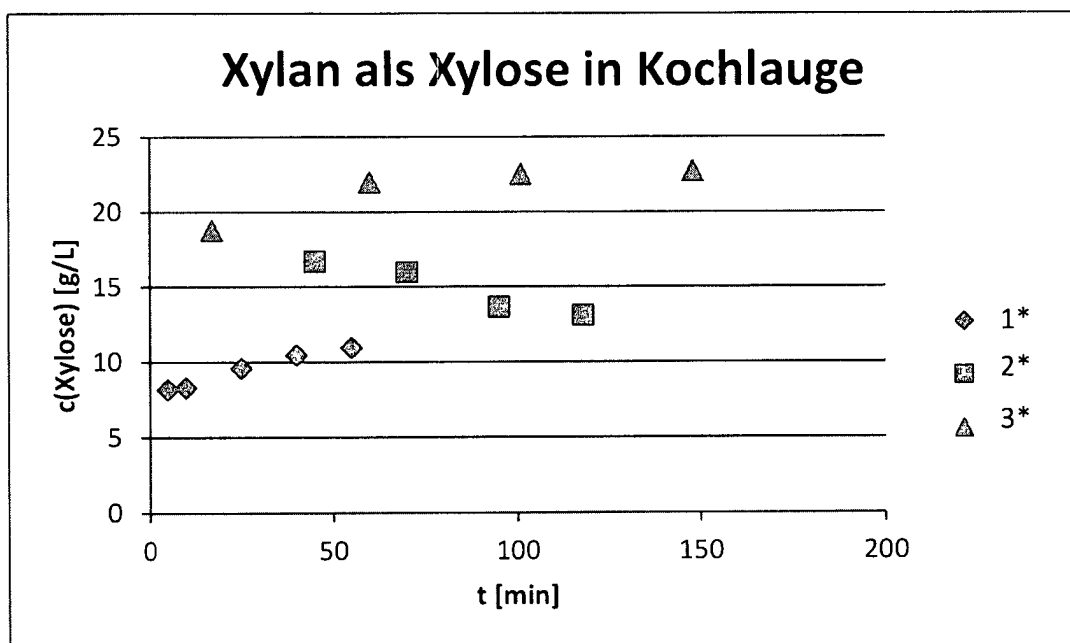


1* = Beispiel 1

2* = Vergleichsbeispiel

3* = Beispiel 2

Fig. 3



1* = Beispiel 1

2* = Vergleichsbeispiel

3* = Beispiel 2