



⑫ **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

⑰ Anmeldenummer : **92890102.4**

⑤ Int. Cl.⁵ : **D21C 5/00, D21C 9/153,
D21C 9/10**

⑱ Anmeldetag : **28.04.92**

⑳ Priorität : **02.05.91 AT 917/91**

㉑ Veröffentlichungstag der Anmeldung :
11.11.92 Patentblatt 92/46

㉒ Benannte Vertragsstaaten :
DE ES FR IT PT SE

㉓ Anmelder : **VOEST-ALPINE
INDUSTRIEANLAGENBAU GESELLSCHAFT
m.b.H.
Turmstrasse 44
A-4020 Linz (AT)**

㉔ Erfinder : **Sinner, Michael, Dr.
Donatusgasse 3b
A-4020 Linz (AT)**
Erfinder : **Schwarzl, Karl, Dr.
Mitterndorf 120
A-4801 Mitterndorf (AT)**
Erfinder : **Kapplmüller, Johann
Lanzenberg 16
A-4320 Perg (AT)**

㉕ Vertreter : **Wolfram, Gustav et al
Patentanwälte Sonn, Pawloy, Weinzinger &
Wolfram Riemergasse 14
A-1010 Wien (AT)**

⑤④ **Verfahren zum Bleichen von xylan- und lignocellulosehaltigen Materialien.**

⑤⑦ Es wird ein Verfahren zum Bleichen von xylan- und lignocellulosehaltigen Materialien, insbesondere von Zellstoff und Faserstoffen aus pflanzlichen Rohstoffen, beschrieben, wobei eine wässrige Material suspension einer mehrstufigen Behandlung mit einer Xylanase-hältigen und Cellulase-freien Enzym-lösung und Bleichmitteln unterworfen wird, die mindestens eine Aufeinanderfolge einer Enzym-bleichung (X) und einer Ozonbleichung (Z) umfaßt. Vorzugsweise sind als weitere Bleichstufen Peroxidbleichstufe (P), Sauerstoffbleichstufe (O₂) und Nachbleichstufen eingeschlossen. Weiters können sauerstoffverstärkte (E/O) oder Peroxid-verstärkte (E/P) Extraktionsstufen eingeschlossen sein.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Bleichen von xylan- und lignocellulosehaltigen Materialien, insbesondere von Zellstoff und Faserstoffen aus pflanzlichen Rohstoffen, wobei eine wässrige Materialsuspension einer mehrstufigen Behandlung mit einer Xylanase-hältigen und Cellulase-freien Enzymlösung und Bleichmitteln unterworfen wird.

5 Die in der Natur reichlich vorkommenden, xylan- und lignocellulosehaltigen Rohstoffe müssen aufgeschlossen und in eine Form gebracht werden, die sie für verschiedene Verwendungsmöglichkeiten geeignet macht. Cellulosehaltige Rohstoffe kommen immer in Begleitung von Lignin und anderen Stoffen vor, die größtenteils entfernt werden müssen. Bei der Gewinnung von Cellulose werden die Rohstoffe zunächst einer Kochung unterworfen, um Lignin und andere Begleitstoffe löslich und auswaschbar zu machen. Die Abtrennung
10 ist jedoch nicht vollständig, so daß das aufgeschlossene Material noch einer Bleichung unterworfen werden muß.

Zu diesem Zweck sind elementares Chlor und chlorhaltige Bleichmittel zum Einsatz gebracht worden, wobei sich das Problem ergab, daß chlorierte organische Verbindungen entstanden, die in die Abwässer gelangen und der Umwelt schaden.

15 Es sind auch schon kombinierte Bleichverfahren bekannt geworden, z.B. gemäß der europäischen Anmeldung Nr. 395.792 eine Kombination aus einer Enzymbehandlung und einer nachfolgenden Sauerstoffbleiche, bei welchem Verfahren zwar der Einsatz von Chlor vermieden wird, der Bleicheffekt jedoch unzureichend ist.

Weiters ist in der europäischen Anmeldung Nr. 383.999 ein Verfahren beschrieben, bei welchem eine Mischung von Chlor/Chlordioxid gemeinsam mit einem Enzym eingesetzt wird. Auch hier ist aufgrund es Enzym-
20 einsetzes gegenüber der reinen Chlorbleiche eine gewisse Verbesserung festzustellen, doch sind auch-hier der Bleicheffekt und die Umweltentlastung nicht ausreichend, so daß das Bestreben nach weiteren Verbesserungen nach wie vor besteht.

Die EP-A2 - 0 373 107 betrifft die Verwendung des hefeähnlichen Pilzes *Aureobasidium pullulans* und seiner Enzyme, welche ein komplexes Enzymgemisch darstellen, zur Verringerung des Ligningehaltes von Holz-
25 pulpen. Gearbeitet wird sowohl mit dem lebenden Organismus als auch mit dem Kulturfiltrat, das speziell aufbereitet wurde. Alle Angaben, die gemacht werden, beziehen sich auf das Enzym, das mit dem genannten Organismus gewonnen wurde. Im Kulturfiltrat befinden sich neben der Xylanase auch noch Mannanase. Weiters wird in der genannten EP-A2 - 0 373 107 nach der enzymatischen Behandlung immer eine Extraktion durchgeführt, um das Lignin auszulösen.

30 Die DE-A - 36 36 208 beschreibt ein enzymatisches System, das in der Lage ist, Lignin abzubauen. Dieses System arbeitet nicht mit Xylanase, da diese nicht in der Lage ist, mit Lignin zu reagieren und dieses abzubauen. Die Wirkungsweise der Xylanase beruht darauf, daß sie in der Lage ist, in Hemicellulose bestimmte Bindungen zu spalten. Lignin ist chemisch an Hemicellulose gebunden. Durch die Einwirkung der Xylanase würden nun Bruchstücke aus der Hemicellulose herausgelöst werden, an welchen Bruchstücken das Lignin
35 gebunden ist. Wenn diese Bruchstücke in Lösung gehen, wird damit gleichzeitig auch Lignin aus dem Faserverband entfernt. Die Arbeitsweise des Enzymsystems gemäß der DE-A - 36 36 208 besteht jedoch im direkten Angriff auf das Lignin und Abbau des Lignins.

Chemical Abstracts 92 (1980) 165513g schließlich betrifft ebenfalls die Verwendung eines Enzyms von *Corticium rolfsii*, wobei bei einer nachfolgenden Ozonbleichung sogar stark verringerte Stärkeeigenschaften
40 der Pulpe festgestellt wurden.

Die EP-A2 - 0 386 888 befaßt sich in erster Linie mit der Gewinnung einer besonderen Xylanase, wogegen einer bestimmten Bleichstufenfolge keine Bedeutung zugemessen wird. Immerhin ist aus diesem Dokument eine mehrstufige Bleiche unter Einschluß einer Enzymbleichstufe bekannt, wobei jeweils bei Anwendung einer
45 Enzymbleichstufe eine Abtrennung und Waschung des Enzym-behandelten Pulps vorgenommen wird, bevor eine weitere Bleichstufe angewandt wird.

Die Erfindung stellt sich die Aufgabe, ein umweltfreundliches Bleichverfahren zu schaffen, bei welchem der Einsatz von Chlor oder chlorhaltigen Bleichmitteln entweder überhaupt vermieden oder auf das geringst-
50 mögliche Ausmaß eingeschränkt wird. Die Erfindung beruht auf der Erkenntnis, daß durch eine geeignete Kombination verschiedener Bleichstufen zu einer Bleichfolge unter Einsatz eines bestimmten Enzyms und bestimmter oxydativer Bleichmittel sowohl eine erwünschte Erniedrigung der Kappa-Zahl als auch eine Erhöhung des Weißgrades, unter einer gleichzeitigen wesentlichen Chemikalieneinsparung, die sich verbilligend auf das gesamte Verfahren auswirkt, erreicht werden kann.

Diese Aufgabe wird bei einem Verfahren der eingangs bezeichneten Art dadurch gelöst, daß die Behandlung mindestens eine Aufeinanderfolge einer Enzymbleichung (X) und einer Ozonbleichung (Z) umfaßt.

55 Die aufeinanderfolgende Anwendung von xylanasehaltigen und Cellulose-freien Enzymlösungen und Ozon in einer Bleichstufenfolge hat sich als besonders wirkungsvoll gezeigt.

Es wurde nämlich festgestellt, daß eine etwa 2-stündige Vorbehandlung mit Xylanase vor einer Ozonbleichstufe immer zu einer Verminderung des Ozoheinsatzes führt, gleichgültig an welcher Stelle einer Bleich-

folge man die Xylanasebehandlung vor einer Ozon-Bleichstufe zum Einsatz bringt. Erfindungsgemäß wird in keinem Fall nach der Xylanasebehandlung eine Zwischenwäsche durchgeführt, sondern es wird derart vorgegangen, daß zunächst die Vorbehandlung mit Xylanase stattfindet und daß dann das erforderliche Ozon in die bereits mit der Xylanase behandelte Zellstoffsuspension eingetragen wird. Bleichchemikalieneinsparungen können dadurch bei praktisch allen nachfolgend zur Anwendung kommenden Bleichstufen erreicht werden, egal ob es sich um chlor- oder sauerstoffhaltige Bleichmittel handelt. Bei der erfindungsgemäßen Vorgangsweise ist die Xylanasebehandlung also immer ein Teil einer Ozonbleichstufe und keine eigene Bleichstufe mit einer integrierten Nachwäsche oder Eindickung. Die Xylanasevorbehandlung ist nach der erfindungsgemäßen Vorgangsweise nicht nur auf eine Ozonbleichstufe innerhalb einer Bleichfolge beschränkt, sondern kann mehrmals mit nachfolgender Ozonbleichstufe vorgenommen werden.

Weiters bewirkt Ozon eine Erniedrigung der Kappazahl und eine Erhöhung des Weißgrades, wobei durch die Vorbehandlung mit Enzym die zum Einsatz zu bringende Ozonmenge um bis zu 30 % verringert werden kann. Dies führt nicht nur zu technischen Vorteilen, sondern auch zu Kosteneinsparungen, da der Enzymeinsatz billiger ist als die Verwendung von Ozon. Wenn man im Falle einer Zellstoffbleiche die Kombination Enzym-Ozon z.B. nach einer Sauerstoffbleiche zum Einsatz bringt, dann erhält man einen viel weitergehenden Abbau der Kappazahl als bei der Verwendung von Sauerstoff mit nachfolgender Ozonbehandlung allein. Bei weicher gekochten Zellstoffen, d.h. solchen mit niedriger Kappazahl, kann die Kombination Enzym - Ozon aber auch an erster Stelle einer Bleichfolge stehen. Durch die wesentliche Erniedrigung der Kappazahl kann man in beiden Fällen chlorhaltige Bleichmittel bzw. besonders Elementarchlor bis zu 60 % einsparen, ohne daß eine Verschlechterung der Zellstoffqualität eintritt.

Erfindungsgemäße Ausführungsformen von Bleichstufenfolgen können zusätzlich zur Aufeinanderfolge von Enzym- (X) und Ozonbleiche (Z) mindestens eine Peroxidbleichstufe (P) und/oder mindestens eine Sauerstoffbleichstufe (O₂) umfassen, weiters mindestens eine sauerstoffverstärkte Extraktionsstufe (E/O) und/oder mindestens eine Peroxid-verstärkte Extraktionsstufe (E/P).

Unter einer Extraktionsstufe wird eine Behandlung mit einer alkalischen Lösung verstanden, wobei der Alkaligehalt 1 bis 3 %, die Stoffdichte etwa 10 %, die Temperatur 80 bis 100°C und die Behandlungsdauer 1 Stunde betragen können. Bei einer sauerstoffverstärkten Extraktionsstufe kann der Sauerstoffgehalt etwa 0,5 % und bei einer Peroxid-verstärkten Extraktionsstufe der Peroxidgehalt etwa 1,5 % betragen.

Während bei einer Sauerstoffbleiche meist unter Überdruck gefahren wird, kommt bei einer sauerstoffverstärkten oder Peroxid-verstärkten Extraktionsstufe nur der hydrostatische Druck der Bleicheinrichtung zur Anwendung, weshalb die Investitionskosten für eine solche Stufe weitaus niedriger sind; deshalb können solche Stufen vielfach auch anstelle einer Sauerstoffbleichstufe verwendet werden.

Eine sauerstoffverstärkte oder Peroxid-verstärkte Extraktionsstufe kann vorteilhaft als erste Stufe der Bleichstufenfolge eingesetzt werden.

Weiters kann die Bleichstufenfolge auch mindestens eine Nachbleiche, u.zw. eine Bleichstufe mit Chlordioxid (D) und/oder Hypochlorit (H) umfassen.

Bevorzugte Bleichstufenfolgen sind eine Enzymbleichstufe (X), eine Ozonbleichstufe (Z) und eine Peroxidbleichstufe (P) oder eine Enzymbleichstufe (X), eine Ozonbleichstufe (Z), eine Peroxidbleichstufe (P) und eine Bleichstufe mit Chlordioxid (D).

Weiters kann vorteilhaft zwischen zwei Peroxidbleichstufen (P) eine Ozonbleichstufe (Z) zwischengeschaltet sein.

In der erfindungsgemäßen Bleichstufenkombination ist es vorteilhaft, wenn in der (den) Enzymbleichstufe(n)

- die Stoffdichte 2 bis 15 %
- der pH-Wert 4 bis 9
- die Temperatur 40 bis 70°C
- die Einwirkdauer 1 bis 3 h
- der Enzymeinsatz 1 bis 40 XU/g mat. beträgt.

Zweckmäßig beträgt in der (den) Ozonbleichstufe(n) (Z)

- die Stoffdichte im
 - Niederkonsistenzbereich zwischen 1 und 5 %, im
 - Mittelkonsistenzbereich zwischen 5 und 15 % und im
 - Hochkonsistenzbereich über 20 %,
- der pH-Wert 2 bis 4 und
- die Temperatur 20 bis 50°C.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird durch die folgenden Beispiele näher erläutert:

Beispiel 1:

Bleiche eines Buchensulfatzellstoffes mit einer Kappazahl von 26,8 und einem Weißegrad von 28,3

Bei der Behandlung dieses Stoffes mit 5 kg Ozon/t Zellstoff konnte die Kappazahl auf 19 abgesenkt werden, während der Weißegrad auf 34,8 anstieg. Wurde vor der Ozonbehandlung eine Enzymbehandlung mit 5 XU/g Zellstoff durchgeführt, dann ergaben sich folgende Werte: Kappazahl 16,9 und Weißegrad 36,8.

Der Ozonverbrauch sank dabei auf 4,8 kg/t Zellstoff. Eine Nachbleiche dieses Zellstoffes mit 5 kg Peroxid (100 %ig) hat im Falle ohne Enzymanwendung zu einer Erniedrigung der Kappazahl auf 13,9 und zu einer Erhöhung des Weißegrades auf 48 geführt.

Bei einem Vergleichsversuch mit Enzymanwendung lauteten die Vergleichswerte: Kappazahl 11,6 und Weißegrad 51,4. Diese Werte sind also deutlich besser als die Werte der Bleichfolge ohne Enzymanwendung.

Beispiel 2:

Der im Beispiel 1 verwendete Zellstoff wurde nach der Bleichfolge Z - P - Z - P gebleicht. Die Chemikalieneinsätze waren dabei wie folgt:

Ozon	1. Stufe	5	kg/t Zellstoff
Peroxid	1. Stufe	5	kg (100 %ig)/t Zellstoff
Ozon	2. Stufe	5,5	kg/t Zellstoff
Peroxid	2. Stufe	3	kg (100 %ig)/t Zellstoff.

Die Kappazahl hat sich dabei auf 3,1 erniedrigt und der Weißegrad ist auf 68,8 angestiegen.

Durch die Vorschaltung einer Enzymbehandlung vor die erste Ozonstufe ergab sich eine Kappazahl am Ende der Bleiche von 2,1 und ein Weißegrad von 75,3, also eine um 6,5 Punkte höhere Weiße als ohne Enzymanwendung. Durch eine Nachbleiche mit Chlordioxid konnte der Weißegrad ohne Enzymanwendung mit 0,6 % Chlordioxid auf 87,6 gesteigert werden; in einem zweiten Versuch, mit Enzymanwendung, haben 0,5 % Chlordioxid genügt, um einen Weißegrad von 87,8 zu erreichen. Es konnten somit 16,6 % Chlordioxid eingespart werden.

Beispiel 3:

Nadelholzsulfatzellstoff mit einer Kappazahl von 18,1 wurde nach der Bleichfolge Z - P - Z - P gebleicht. Insgesamt kamen 0,8 % Ozon/t Zellstoff und 0,6 % Peroxid (100 %ig)/t Zellstoff zum Einsatz.

Es ergab sich dabei nach der Bleiche eine Kappazahl von 2,6 und ein Weißegrad von 74,9. Durch die Vorschaltung einer Enzymbehandlung vor die erste Ozonstufe mit 8 XU/g Zellstoff sank die Kappazahl auf 1,5 ab und der Weißegrad stieg auf 81,1 an (Verbesserung 6,2 Punkte). Der Ozonverbrauch in den beiden Ozonbleichstufen konnte durch die Enzymeinwirkung trotz des wesentlich höheren Weißegrades um 18 % in Summe abgesenkt werden.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Bleichen von xylan- und lignocellulosehaltigen Materialien, insbesondere von Zellstoff und Faserstoffen aus pflanzlichen Rohstoffen, wobei eine wässrige Materialsuspension einer mehrstufigen Behandlung mit einer Xylanase-hältigen und Cellulase-freien Enzymlösung und Bleichmitteln unterworfen wird, dadurch gekennzeichnet, daß die Behandlung mindestens eine Aufeinanderfolge einer Enzymbleichung (X) und einer Ozonbleichung (Z) umfaßt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die stufenweise Behandlung auch mindestens eine Peroxidbleichstufe (P) umfaßt.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die stufenweise Behandlung auch mindestens eine Sauerstoffbleichstufe (O₂) umfaßt.
4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die stufenweise Behandlung auch

mindestens eine sauerstoffverstärkte Extraktionsstufe (E/O) und/oder mindestens eine Peroxid-verstärkte Extraktionsstufe (E/P) umfaßt.

- 5
5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die stufenweise Behandlung auch mindestens eine Nachbleiche, u.zw. eine Bleichstufe mit Chlordioxid (D) und/oder Hypochlorit (H) umfaßt.
6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß eine Bleichstufenfolge Enzymbleichstufe (X) -- Ozonbleichstufe (Z) -- Peroxidbleichstufe (P) angewendet wird.
- 10
7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß eine Bleichstufenfolge Enzymbleichstufe (X) -- Ozonbleichstufe (Z) -- Peroxidbleichstufe (P) -- Bleichstufe mit Chlordioxid (D) verwendet wird.
8. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß zwischen zwei Peroxidbleichstufen (P) eine Ozonbleichstufe (Z) zwischengeschaltet wird.
- 15
9. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß in der (den) Enzymbleichstufe(n)
- | | |
|--------------------|--------------------|
| - die Stoffdichte | 2 bis 15 % |
| - der pH-Wert | 4 bis 9 |
| - die Temperatur | 40 bis 70°C |
| - die Einwirkdauer | 1 bis 3 h |
| - der Enzymeinsatz | 1 bis 40 XU/g mat. |
- 20
- beträgt.
- 25
10. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß in der (den) Ozonbleichstufe(n) (Z)
- die Stoffdichte im
Niederkonsistenzbereich zwischen 1 und 5 %, im
Mittelkonsistenzbereich zwischen 5 und 15 % und im
30 Hochkonsistenzbereich über 20 %,
 - der pH-Wert 2 bis 4 und
 - die Temperatur 20 bis 50°C
- 35
- 40
- 45
- 50
- 55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 92 89 0102

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
X	WO-A-9 105 908 (INTERNATIONAL PAPER COMPANY) * Seite 20, Zeile 13 - Zeile 18; Beispiel 5 * ---	1, 4, 5, 9, 10	D21C5/00 D21C9/153 D21C9/10
D, A	EP-A-0 386 888 (C-I-L INC.) * Seite 5, Zeile 1 - Zeile 7; Ansprüche * ---	1-3, 5, 9	
A	US-A-4 450 044 (FRITZVOLD ET AL.) * Anspruch 1 * -----	1-3, 6-8, 10	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlussdatum der Recherche 19 AUGUST 1992	Prüfer BERNARDO NORIEGA F.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, 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	

EPO FORM 1503 03.92 (P0403)