FÖRFARANDE FÖR RENING AV LIGNIN

Tekniskt område

Föreliggande presentation avser ett förfarande för att rena lignin under skonsamma förhållanden och därigenom minska riskerna för förändringar i ligninets kemiska struktur. Mera specifikt avser föreliggande presentation ett förfarande för enzymatisk behandling, en ligninprodukt som kan erhållas genom ett sådant förfarande och användningen av denna ligninprodukt.

Bakgrund

Trä består huvudsakligen av cellulosa, hemicellulosor och lignin. Cellulosa är huvudbeståndsdelen i trä. Cellulosa är en polymer med rak molekylkedja, bestående av β-glukopyranosidgrupper länkade med 1-4 β glukosidbindningar. (Ljungberg Textbook – Pulp and Paper Chemistry and Technology Book 1: Wood Chemistry and Wood Biotechnology, M. Ek, G. Gellerstedt, G. Henriksson; editors, 92, ISSN 1654-1081, 2007). Hemicellulosa är en förgrenad och mer heterogen makromolekyl än cellulosa. Dess huvudsakliga byggstenar är hexoser, pentoser och vissa uronsyror. Cellulosa och de flesta hemicellulosor är strukturella kolhydrater, eftersom de utgör huvuddelen av växtcellens vägg. (Ljungberg Textbook – Pulp and Paper Chemistry and Technology Book 1: Wood Chemistry and Wood Biotechnology, M. Ek, G. Gellerstedt, G. Henriksson; editors, 105, ISSN 1654-1081, 2007). Lignin är en mycket heterogen makromolekyl som innefattar tre olika monolignoler, vilka binds till varandra med eter- och kol-kol-bindningar och bildar ett tredimensionellt nätverk. Den biologiska funktionen hos lignin i en växt är att förbättra dess hydrofoba egenskaper och styvhet. Makromolekylerna av cellulosa bildar kristalliter, så kallade mikrofibriller, som är de grundläggande byggstenarna i en träfiber. I träfibern ligger dessa mikrofibriller inbäddade i ett matrix av hemicellulosa och lignin. Lignin bildar kovalenta bindningar till cellulosa och särskilt hemicellulosa genom lignin-kolhydrat-komplex, LCC (Lignin-Carbohydrate-Complexes). (Ljungberg Textbook – Pulp and Paper Chemistry and Technology Book 1: Wood Chemistry and Wood Biotechnology, M. Ek, G. Gellerstedt, G. Henriksson; editors, 143, ISSN 1654-1081, 2007). Dessa LCC gör det svårt att helt och hållet avlägsna lignin från fibrer under defibrering och blekning.

Analogt kan man säga att LCC hindrar fullständigt avlägsnande av hemicellulosa och andra kolhydrater från lignin.

Vid kemisk defibrering kokas träspån vid höga temperaturer och tryck tillsammans med en blandning av olika kemikalier. Lignin och hemicellulosa löses upp och bryts ner i denna process, så att man erhåller fria cellulosafibrer. Den dominerande kemiska defibreringsprocessen idag är Kraftprocessen (också känd som kraftdefibrering eller sulfatprocessen). Kraftprocessen utförs med en lösning som innehåller natriumhydroxid och natriumsulfid, känd som vitlut. Efter kokningsprocessen separeras fibrerna från den såkallade svartluten, som huvudsakligen innefattar förbrukade kokningskemikalier, lignin, kolhydrater och nedbrytningsprodukter som bildats under Kraftprocessen. Svartluten förångas sedan till ett högre innehåll av fasta partiklar och bränns i utvinningsbrännaren för att ge högtrycksånga och natriumsulfit. Ligninet i svartluten är den viktigaste bränslekomponenten i svartlut. I den följande kalcineringscykeln utvinns natriumhydroxid.

Olika tekniker finns för att separera lignin från svartlut, exempelvis genom utfällning. Ett förfarande för att framställa utfällt lignin beskrivs i GB664811, vilket dokument beskriver ett förfarande för karbonisering av alkalisk koklut och lösning av det separerade ligninet i vatten med surgörning av den resulterande lösningen för utfällning av ligninet, varefter lösningen filtreras för att erhålla ligninprodukten.

Ett annat förfarande för framställning av utfällt lignin beskrivs i WO2006/031175. I detta förfarande sänks pH-värdet hos svartluten genom behandling med CO_2, vilket leder till att ligninet fälls ut. Utfällningen avvattnas sedan genom filtrering och filterkakan löses i surt tvättvatten. Den ligninhaltiga uppslamning som därigenom bildas avvattnas sedan igen och kakan löses på nytt och tvättas i surgjort vatten för att framställa rena ligninkakor.

Ytterligare ett förfarande för utfällning av lignin presenteras i US4764596A, där lignin, t.ex. lignin som härrör från svartlut, fälls ut från en ligninlösning i ett organiskt lösningsmedel som kan blandas med vatten. Under förfarandet späds den ligninhaltiga lösningen med vatten för att bilda en lösning med ett pH-värde under 3 och en temperatur under omkring 75 °C. Det organiska lösningsmedlet kan vara en lägre alifatisk alkohol.

Lignin kan omvandlas till olika värdefulla produkter, t.ex. absorberingsmedel, dispergeringsmedel, lim, råmaterial för kemikalier, t.ex. fenoler, aromatiska kolväten, komponenter i polyuretanskum och kolfibrer. Dessa och andra användningsområden kräver att ligninet inte innehåller

föroreningar som hemicellulosa och andra kolhydrater. Lignin som fälls ut från svartlut kommer dessutom att innefatta en viss mängd hemicellulosor och andra kolhydrater, och det finns en önskan att framställa lignin som inte innehåller sådana föroreningar.

Lignin kan renas genom avlägsnande av eventuell hemicellulosa och andra kolhydrater som föreligger i en uppslamning som innefattar lignin, genom att ligninuppslamningen behandlas med syrahydrolys eller alkalisk hydrolys, vilket åtminstone delvis kommer att avlägsna de hemicellulosor som finns i uppslamningen. Det är emellertid bekant att ligninets kemiska struktur förändras på grund av den kombinerade effekten av hög temperatur och mycket surt respektive mycket basiskt pH-värde. Det är välkänt att sådana förändringar induceras av såkallade kondensationsreaktioner. (Sjöström, Eero, Wood chemistry: fundamentals and applications, s. 126-129, s. 148-149, ISBN 0-12-647481-8). I kondensationsreaktioner omvandlas funktionella ändgrupper hos lignin till kol-kol-bindningar och ligninets molekylvikt ökar. Den här kondensationen av ligninet kan vara ofördelaktig i många efterföljande förfaranden, eftersom exempelvis glasövergångstemperaturen hos ligninet ökar, vilket gör det svårt att framställa en föregångsfiber för tillverkning av kolfiber. Dessutom minskar kondensationsreaktioner reaktiviteten och lösbarheten hos lignin, vilket begränsar användningen när hög reaktivitet och lösbarhet krävs, t.ex. vad gäller absorberingsmedel, lim och råmaterial för kemikalier.

Det föreligger alltså ett behov av ett förfarande för framställning av ett renare lignin, utan att ligninets kemi påverkas på ett negativt sätt. Detta förfarande bör vara inriktat på att avlägsna hemicellulosa och andra kolhydrater, medan ligninet lämnas opåverkat.

Sammanfattning

Ett syfte med den föreliggande presentationen är att tillhandahålla ett förbättrat eller alternativt förfarande för att rena lignin, vilket eliminerar eller reducerar åtminstone några av nackdelarna med den tidigare tekniken.

Syftet uppnås helt och hållet genom ett förfarande enligt de bifogade självständiga patentkraven. Utföringsformer framgår av de bifogade underordnade patentkraven samt av följande beskrivning och exempel.

Enligt en första aspekt tillhandahålls ett förfarande för att framställa en renad ligninprodukt genom en enzymatisk behandling, varvid förfarandet innefattar stegen att tillhandahålla en blandning innefattande lignin, att hos nämnda blandning ställa in och/eller bibehålla ett pH-värde som är ett

optimalt pH-värde för den enzymatiska behandlingen, att tillsätta minst ett enzym till nämnda blandning, varvid det minst ett enzymet är inriktat på att hydrolysera kolhydrater som föreligger i nämnda blandning, att ställa in och/eller bibehålla blandningen till/vid en optimal arbetstemperatur under en optimal reaktionstidsperiod för den enzymatiska behandlingen, samt att avsluta den enzymatiska behandlingen.

Med "minst ett enzym" avses att det kan vara ett enda enzym men också en blandning av olika enzymer som tillsätts till den ligninhaltiga blandningen.

Med "ställa in" pH-värdet eller temperaturen hos blandningen menas att pH-värdet eller temperaturen endera sänks eller höjs beroende på det optimala området för enzymets eller enzymblandningens verksamhet.

Genom detta förfarande tillhandahålls ett sätt att behandla en blandning som innefattar lignin utan att det behövs syrahydrolys eller alkalisk hydrolys, varvid förfarandet effektivt renar ligninet från föroreningar och på samma gång erbjuder ett sätt att erhålla lignin där ligninets kemi förblir relativt opåverkad, dvs. där i stort sett inga skadliga kondensationsreaktioner har ägt rum under reningsförloppet. Detta är ett sådant mycket skonsamt sätt att behandla en blandning eller lösning som innehåller lignin.

Förfarandet erbjuder alltså en enzymatisk hydrolys, vilket är en mer skonsam behandling jämfört med syrahydrolys eller alkalisk hydrolys, eftersom reaktionsförutsättningarna kan väljas så att ligninets kemi inte påverkas i samma utsträckning som vid andra behandlingar för att erhålla en ren ligninprodukt. Detta betyder att skadliga kondensationsreaktioner hos ligninet kan undvikas, så att ligninets glasövergångstemperatur förblir opåverkad, vilket gör det lättare att spinna föregångsfibrer för framställning av kolfiber. Genom att minska de skadliga kondensationsreaktionerna kan dessutom ligninets reaktivitet och lösbarhet bibehållas, vilket krävs för olika typer av produkter, såsom absorberingsmedel, lim och råmaterial för kemikalier.

Eftersom enzymet är specifikt inriktat på kolhydraterna i blandningen, bör ligninmolekylerna i blandningen förbli huvudsakligen opåverkade av den enzymatiska behandlingen. De enzymer som används i förfarandet kan alltså också anpassas för det specifika substratet, dvs. det specifika kolhydrat (eller blandning av kolhydrater) i den ligninhaltiga blandningen som ska avlägsnas.

Förfarandet enligt den första aspekten kan vidare innefatta filtrering av blandningen och att tvätta filtratet med surgjort vatten.

Genom att tvätta och filtrera den blandning som erhålls efter den enzymatiska behandlingen kan föroreningarna effektivt tvättas bort utan att påverka ligninets kemi och ge ett rent lignin. Denna tvättning kan också innefatta att på nytt lösa filterkakan och sedan filtrera den igen.

Steget att avsluta den enzymatiska behandlingen kan innefatta att justera pH-värdet så att det minst ett enzymet inaktiveras.

Enligt en annan utföringsform innefattar steget att avsluta den enzymatiska behandlingen att justera temperaturen så att det minst ett enzymet inaktiveras.

Enligt ytterligare en annan utföringsform kan steget att avsluta den enzymatiska behandlingen innefatta både en justering av pH-värdet och en temperaturjustering. Enligt den första aspekten kan det minst ett enzymet, vilket inriktats på att hydrolysera kolhydrater, inriktas på att hydrolysera hemicellulosa och/eller derivat och nedbrytningsprodukter därav.

Det minst ett enzymet kan vara ett enzym som förmår vara verksamt i en blandning innefattande lignin.

Blandningen innefattande lignin kan innefatta ett utfällt, industriellt lignin från svartlut.

Enligt ett alternativ kan blandningen vidare utsättas för en mekanisk behandling under reaktionsperioden.

Med ”mekanisk behandling” menas att blandningen kan röras om eller skakas med lämpliga hjälpmedel.

Enligt en utföringsform kan ligninet i nämnda blandning föreligga i fast form.

Enligt en annan utföringsform kan ligninet i nämnda blandning föreligga i upplöst form. Genom att låta ligninet föreligga i upplöst form kan hemicellulosor och andra kolhydrater i nämnda blandning göras mer tillgängliga för enzymerna och den enzymatiska behandlingen, och på så sätt kan reningen av ligninet bli mer effektiv.

pH-värdet kan inledningsvis justeras till att ligga över 2, föredraget över 3, mer föredraget över 4, än mer föredraget över 5 och mest föredraget över 6. Genom att ha ett pH-värde över 2 under den enzymatiska behandlingen reduceras risken för kondensationsreaktioner.

Enligt den första aspekten kan arbetstemperaturen ligga i området från 20 till 130 °C, föredraget i området från 40 till 80 °C, mer föredraget i området från 45 till 75 °C och mest föredraget i området från 50 till 70 °C. Genom att ha en relativt låg reaktions- eller arbetstemperatur kan risken för kondensationsreaktioner i ligninet minskas ytterligare.

Reaktionsperioden kan ligga inom området 12 till 144 timmar, föredraget inom området 12 till 72 timmar, mer föredraget inom området 6 till 48 timmar och mest föredraget inom området 6 till 24 timmar.

Förfarandet kan inkorporeras i en industriell process för extrahering eller utfällning av lignin. Genom möjligheten att inkorporera den enzymatiska behandlingen för rening av lignin, kan ett reaktivt och huvudsakligen opåverkat lignin erhållas från i stort sett vilken som helst industriell process för framställning av utfällt lignin. Detta kan dessutom göras utan några omfattande ändringar av befintlig utrustning.

Enligt en andra aspekt tillhandahålls en renad ligninprodukt eller en intermediär ligninprodukt, vilken kan erhållas genom ett förfarande enligt den första aspekten.

Enligt en tredje aspekt tillhandahålls användning av en renad ligninprodukt eller en intermediär ligninprodukt enligt den andra aspekten.

Enligt en fjärde aspekt tillhandahålls ett förfarande för att avlägsna kolhydrater som föreligger i en ligninhaltig lösning genom en enzymatisk behandling. Genom att behandla den ligninhaltiga lösningen med enzymer, kan kolhydrater som föreligger i lösningen avlägsnas samtidigt som ett renat lignin, med en relativt opåverkad kemi, kan erhållas.

Utförlig beskrivning

Enligt en utföringsform behandlas en uppslamning med lignin från svartlut med minst ett enzym som påverkar hemicellulosor och andra kolhydrater som föreligger i uppslamningen. Behandlingen utförs föredraget omgångsvis, men kan beroende på enzymets effektivitet också utföras kontinuerligt.

Uppslamningens pH-värde justeras till eller bibehålls vid en nivå där enzymet har sitt optimala verksamhetsområde, vilket sker med konventionella medel, som tillsats av en lämplig syra eller bas till uppslamningen.

När uppslamningens pH-värde har nått ett optimalt värde tillsätts minst ett enzym till uppslamningen. Mängden enzym som ska tillsättas kan baseras

på beräkningar av uppslamningens eller den ursprungliga ligninhaltiga blandningens innehåll av kolhydrater, dvs. mängden kan justeras från omgång till omgång beroende på den individuella mängd kolhydrater som föreligger i blandningen.

För detta syfte anses termen "kolhydrater" innefatta alla kolhydrater som föreligger i blandningen, dvs. huvudsakligen cellulosor och hemicellulosor och derivat och nedbrytningsprodukter därav, även om enzymet i sig självt kan vara specifikt för enbart en typ av kolhydrater, eller vara mer specifikt inriktat på hemicellulosor.

Den enzymatiska reaktionen tillåts sendan fortskrida under en viss tidsperiod, tills en tillfredsställande nedbrytning av kolhydrater har åstadkommits. Under reaktionsperioden kan uppslamningen eller blandningen värmas upp till eller bibehållas vid en temperatur där enzymet har sin optimala verksamhetsgrad.

Detta betyder att det inledande pH-värdet, reaktionsperioden och reaktionstemperaturen kommer att bero på typen av enzym som används i förfarandet och att mängden enzym som tillsätts kommer att bero på kolhydratinnehållet i uppslamningen eller blandningen som ska behandlas.

Under den enzymatiska reaktionen kan blandningen röras om eller skakas med hjälp av vilka konventionella medel som helst som åstadkommer en sådan mekanisk behandling. Detta görs för att säkerställa en jämn och välfördelad enzymatisk behandling av hela omgången uppslamning eller blandning.

För att avsluta den enzymatiska behandlingen kan blandningens pH-värde justeras, så att enzymet inte längre är aktivt. Enligt en utföringsform kan också blandningens temperatur justeras, så att enzymet inte längre är aktivt. En kombination av justering av pH-värdet och temperaturen kan också användas för att avsluta bearbetningen. För att avsluta den enzymatiska behandlingen bör emellertid höga temperaturer i kombination med extremt alkaliska eller extremt sura pH-värden undvikas, för att undvika kondensationsrekationer.

Efter att enzymbehandlingen har avslutats kan uppslamningen eller blandningen filtreras och filterkakan kan därefter tvättas, upplösas igen och filtreras på nytt. Eventuellt kan den andra filterkakan tvättas och sedan avvattnas på nytt.

Enligt en annan utföringsform kan den enzymatiska behandlingen inkorporeras i vilken som helst process för industriell extrahering och/eller utfällning av lignin. I fall av Kraftkokning eller sulfitkokning betyder detta att

svartlut först behandlas för att fälla ut ligninet, vanligen vid ett lågt pH-värde. pH-värdet och temperaturen kan sedan justeras och enzymerna tillsättas till ligninutfällningen. När behandlingen har genomförts, dvs. när mängden kolhydrater har sjunkit till en godtagbar nivå, kan syra, som t.ex. svavelsyra, tillsättas till uppslamningen eller temperaturen kan ökas för att stoppa den enzymatsika aktiviteten. Fördelen med att inkorporera den enzymatiska behandlingen i en process för utfällning av lignin är att ingen extra utrustning behövs.

Det är emellertid också möjligt att utföra den enzymatiska behandlingen av lignin som ett steg som följer efter en process för utfällning av lignin.

Kolhydraterna (och därmed även ligninet) kan föreligga i fast eller upplöst form under den enzymatiska behandlingen, detta beror på det pH-värde vid vilket enzymet är verksamt. Det kan emellertid vara fördelaktigt att ha ett högt pH-värde, så att ligninet, och därmed även kolhydraterna, är i lösbart tillstånd. När lignin och kolhydrater är i lösbart tillstånd har enzymet bättre tillgång till kolhydraterna och kan bryta ned dem mer effektivt. Enzymet kommer inte att påverka ligninet på något sätt, och på så sätt förblir ligninet opåverkat och fortfarande mycket användbart i påföljande förfaranden.

Enzymet (eller enzymerna) som används i förfarandet kan höra till gruppen hydrolaser och är även ett enzym som kan vara verksamt i en omgivning som innefattar lignin, vilket vanligen anses vara ett för krävande substrat för hydrolaser.

Vidare är enzymet (eller blandningen av enzymer) föredraget ett enzym (eller en enzymblandning) som är verksamt i ett område för pH-värdet från 2 till 12, mer föredraget från 3 till 7. Vidare är emzymet (eller enzymblandningen) dessutom föredraget anpassad till att vara verksam i ett temperaturområde mellan 20 och 130 °C och mera föredraget mellan 30 och 80 °C.

Enzymerna kan tillhöra gruppen hydrolaser. Exempel på hydrolaser är endoglukanaser, xylanaser och glukomannaser.

I det fall en blandning av enzymer används, bör processparametrarna givetvis anpassas till områden som är optimala, eller så nära det optimala som möjligt, för enzymerna i blandningen.

Kolhydratinnehållet och sammansättningen hos den ligninhaltiga blandningen kan naturligtvis variera, men i allmänhet innehåller lignin från industriell svartlut, som tagits från förångningsenheten med ett innehåll av fasta partiklar på ungefär 40 %, 2 till 3 % hemicellulosa.

Exempel 1

I ett laboratorieexperiment med de processparametrar som visas i Tabell 1, behandlades ett tvättat lignin från barrträ med ett enzym.

Enzymet var en endo-1,4-xylanas.

Ligninet blandades med avjoniserat vatten och pH-värdet ställdes in på 4,1 med natriumhydroxid.

Enzymet tillsattes efter justeringen av pH-värdet och reaktionsblandningen upphettades till 50 °C och hölls vid denna temperatur under 72 timmar. Under reaktionsperioden skakades reaktionskärlen i ett vattenbad. Efter reaktionsperioden justerades pH-värdet till 2,5 med svavelsyra.

Provet filtrerades därefter och filterkakan tvättades i surgjort vatten vid 50 °C. Filterakan löstes upp på nytt och filtrerades igen vid 50 °C och ett pH-värde på 2,5, varefter den andra filterkakan slutligen tvättades med surgjort vatten vid ett pH-värde på omkring 2,5.

Tabell 1. Processparametrar

Lignininnehåll (viktprocent)	10
Inledande totalt kolhydratinnehåll (viktprocent av lignin)	2,1
Enzymtillsats (ml)	0,1
Temperatur (°C)	50
Reaktionsperiod (tim)	72
Justerat inledande pH-värde	4,1
pH-värde efter 72 tim.	3,4
Slutligt totalt kolhydratinnehåll (viktprocent av lignin)	1,3

Det totala kolhydratinnehållet i ligninprovet före den enzymatiska behandlingen var 2,1 viktprocent, och efter behandlingen hade kolhydratinnehållet reducerats till 1,3 viktprocent, vilket är en signifikant minskning. Tabell 2 visar det totala kolhydratinnehållet och sammansättningen hos ligninprovet före den enzymatiska behandlingen och efter den enzymatiska behandlingen, i form av ett dubbelprov (A och B).

Tabell 2. Absolut kolhydratsammansättning, torrt prov

Innehåll och sammansättning	Före behandling, i viktprocent av lignin	Efter behandling, i viktprocent av lignin – Prov A	Efter behandling, i viktprocent av lignig – Prov B
Kolhydrater totalt	2,10	1,26	1,26
Arabinos	0,46	0,28	0,28
Galaktos	0,90	0,56	0,55
Glukos	0,16	0,11	0,11
Xylos	0,54	0,27	0,27
Mannos	0,05	0,05	0,05

Laboratorieexemplet visar tydligt att kolhydratinnehållet reduceras signifikant av den enzymatiska behandlingen. Den stora fördelen med detta förfarande är att kolhydraterna avlägsnas vid ett relativt skonsamt pH-värde och temperatur, och på så sätt minskas risken för förändringar i ligninets kemiska struktur.

Med tanke på den detaljerade beskrivningen ovan av den föreliggande uppfinningen kommer andra modifierade utföringsformer och variationer att stå klara för en person skicklig inom området. Det bör emellertid vara tydligt att sådana andra modifieringar och variationer kan utföras utan att man lämnar uppfinningens andemening och omfattning.