



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets

19

11 Veröffentlichungsnummer:

**0 224 470**  
**A1**

12

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 86890323.8

61 Int. Cl.<sup>4</sup>: **D 21 C 1/00**  
**D 21 C 3/20**

22 Anmeldetag: 19.11.86

30 Priorität: 29.11.85 AT 3483/85

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
03.06.87 Patentblatt 87/23

64 Benannte Vertragsstaaten:  
AT BE CH DE ES FR GB IT LI SE

71 Anmelder: **Neusiedler Aktiengesellschaft für  
Papierfabrikation  
A-3363 Ulmerfeld-Hausmening (AT)**

72 Erfinder: **Zetti, Claus, Dr.  
Kokeschwaldstrasse 1  
A-3363 Ulmerfeld-Hausmening (AT)**

**Fischer, Robert, Dr.  
Theresienthalstrasse 33  
A-3363 Ulmerfeld-Hausmening (AT)**

**Mark, Herman F., Dr.  
Polytechnic University 333 Jay Street  
Brooklyn New York 11201 (US)**

74 Vertreter: **Atzwanger, Richard Dipl.Ing.  
Mariahilfer Strasse 1c  
A-1060 Wien (AT)**

64 Verfahren zur Gewinnung von Zellstoff aus Pflanzenfasermaterial.

67 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Gewinnung von Zellstoff aus Pflanzenfasermaterial durch Trennung von Zellulose und Lignin bzw. ligninartigen Stoffen, bei welchem das Pflanzenfasermaterial mit einer Extraktionsflüssigkeit behandelt wird, die im wesentlichen durch einen oder mehrere C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkohole, gegebenenfalls unter Zusatz von bis zu 80 Gew.-% Wasser, gebildet ist. Die Behandlung erfolgt bei Temperaturen von 150° C bis 250° C und Drücken von 10 bar bis 50 bar, während eines Zeitraumes von 20 min bis 120 min in einer oder mehreren Stufen. Dabei wird das Pflanzenfasermaterial vor dem Beginn der Extraktion mit einer Flüssigkeit, die im wesentlichen gleichfalls durch einen oder mehrere C<sub>1</sub>-bis C<sub>4</sub>-Alkohole gebildet ist, imprägniert, wobei die Imprägnierung mittels eines pulsierenden Druckverfahrens vorgenommen wird.

EP 0 224 470 A1

**Beschreibung**

## Verfahren zur Gewinnung von Zellstoff aus Pflanzenfasermaterial

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Gewinnung von Zellstoff aus Pflanzenfasermaterial durch Trennung von Zellulose und Lignin bzw. ligninartigen Stoffen, wobei das Pflanzenfasermaterial mit einer Extraktionsflüssigkeit, die im wesentlichen durch einen oder mehrere der C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkohole, gegebenenfalls unter Zusatz von bis zu 80 Gew.-%, vorzugsweise 20 Gew.-% bis 60 Gew.-%, insbesondere 40 Gew.-% bis 60 Gew.-% Wasser, bezogen auf das Gewicht der Extraktionsflüssigkeit gebildet ist, bei Temperaturen von 150°C bis 250°C, vorzugsweise von 180°C bis 220°C, und Drücken von 10 bar bis 50 bar, vorzugsweise von 20 bar bis 40 bar, während eines Zeitraumes von 20 min bis 120 min in einer oder mehreren Stufen behandelt wird.

Es ist bekannt, zur Gewinnung von Zellstoff zellulosehaltige Pflanzenfasermaterialien mittels sulfidischer oder sulfatischer Lösungen aufzuschließen. Mittels dieser Verfahren kann aus jeglichen zellulosehaltigen Materialien, insbesondere aus Harthölzern und Weichhölzern, Zellstoff gewonnen werden. Aus der AT-PS Nr. 372 425 ist es in diesem Zusammenhang weiters bekannt, das zellulosehaltige Pflanzenfasermaterial vor dem Extrahiervorgang in einem pulsierenden Verfahren zu imprägnieren, wodurch in diesem enthaltene Luft- und Feuchtigkeitseinschlüsse beseitigt werden. Hierdurch ist das Extraktionsverfahren wirkungsvoller durchführbar. Diese bekannten Verfahren sind jedoch deshalb äußerst nachteilig, da sie schwere Umweltbelastungen bedingen.

Diese Nachteile werden vermieden, wenn als Aufschlußflüssigkeiten wässrige Alkohole verwendet werden. So ist z.B. aus der US-PS 4 100 016 ein Verfahren bekannt, gemäß welchem eine Charge von Holzschnitzeln oder eines anderen Pflanzenfasermaterials in einem Extraktionsgefäß bei relativ niedriger Temperatur, etwa Raumtemperatur, mit einer Alkohol-Wasser-Mischung versetzt und hierauf unter Hitze extrahiert wird. Als Alkohol wird üblicherweise Ethanol verwendet. Es eignen sich hierfür alle niedrigen Alkohole mit 1 bis 4 C-Atomen im Molekül sowie Mischungen dieser Alkohole. Wenngleich die Extraktionsflüssigkeit aus dem Alkohol allein bestehen kann, enthält sie in der Regel 20 Gew.-% bis 80 Gew.-% Wasser. Dabei wird das zellulosehaltige Material in einer Aneinanderfolge von Extraktions- bzw. Kochvorgängen schrittweise mit immer weniger beladener Extraktionslösung behandelt, bis es in der letzten Stufe mit frischer Extraktionslösung behandelt wird. Als Extraktionstemperatur wird in der Regel ein Wert von 150°C bis 250°C gewählt, weshalb unter einem entsprechenden Druck gearbeitet werden muß.

Dieses bekannte Verfahren ist jedoch insofern nachteilig, als es nur bei Harthölzern gute Resultate gewährleistet, wogegen bei Weichhölzern, wie Fichte, Tanne, Föhre od. dgl., deshalb kein brauchbarer Zellstoff gewonnen werden kann, da eine zu starke Rückablagerung von extrahiertem Lignin erfolgt. Außerdem zeigen sich bei diesem Verfahren allgemein in der Ligninabtrennung sowie in der Qualität und Durchführbarkeit der Bleichung des Zellstoffes starke Beschränkungen. So besteht die Gefahr, daß die Zellstoff-Fasern angegriffen und abgebaut werden. Außerdem ist die Rückgewinnung des teuren Lösungsmittels, das, wenn es nicht sorgfältig rezykliert wird, Umweltbelastungen bedingt, mit Schwierigkeiten verbunden. Zudem ist die Trennung der Ligninfraktion aus dem Lösungsmittel problematisch. Aus den angeführten Gründen hat dieses Verfahren nur beschränkt Anwendung gefunden.

Diese Nachteile werden erfindungsgemäß dadurch vermieden, daß das Pflanzenfasermaterial vor dem Beginn der Extraktion mit einer Flüssigkeit, die im wesentlichen gleichfalls durch einen oder mehrere C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkohole gebildet ist, imprägniert wird, wobei die Imprägnierung in an sich bekannter Weise mittels eines pulsierenden Druckverfahrens, vorzugsweise unter Drücken im Bereich von 0,2 bar bis 50 bar, und vorzugsweise bei einer Temperatur bis etwa 60°C vorgenommen wird.

Durch das pulsierende Imprägnierverfahren werden folgende besonderen Effekte erzielt: Der Zellstoff wird vor Abbau und Beeinträchtigung während der nachfolgenden Extraktionsschritte geschützt; Zellulose, Hemizellulose und Lignin sind wesentlich besser voneinander trennbar und einzeln gewinnbar; durch diesen zusätzlichen Verfahrensschritt wird keinerlei Luft- oder Wasserverschmutzung verursacht bzw. fällt kein fester Abfall an.

Es wurde auch gefunden, daß durch das erfindungsgemäße Imprägnierverfahren der Zerfall der Schnitzel während der Extraktion begünstigt wird. Hierdurch wird eine Nachbehandlung der nicht völlig zerteilten Schnitzel überflüssig. Zudem wird die Wiederaufbereitung des Lösungsmittels bzw. des Lösungsmittelgemisches erleichtert.

Das Pflanzenfasermaterial wird in Form von Holzschnitzeln, Faserbündeln oder mechanisch zerteilten Stämmen oder Stengeln in das Verfahren eingebracht und durch die Imprägnierung von Luft und Feuchtigkeit befreit. Die Imprägnierung erfolgt vorzugsweise derart, daß das Material zuerst auf einen unterhalb des Atmosphärendruckes liegenden Druck evakuiert wird, hierauf bei Überdruck mit der Imprägnierlösung versetzt wird und in der Folge abwechselnd auf Atmosphärendruck entspannt und unter Zusatz von Imprägnierflüssigkeit unter Überdruck gesetzt wird.

Vorzugsweise wird das Material 5 bis 15, insbesondere etwa 10 Unter- und Überdruckbehandlungen, deren jede 1 min bis 5 min, vorzugsweise etwa 2 min, dauert, unterzogen.

Die Imprägnierflüssigkeit besteht aus einem niedrigen Alkohol, der meist als Mischung mit Wasser eingesetzt wird. Der Wassergehalt, der bis zu 80 Gew.-% bezogen auf die Imprägnierflüssigkeit betragen kann, liegt bevorzugt in der Größenordnung von 20 Gew.-% bis 60 Gew.-%, insbesondere bei etwa 40 Gew.-% bis 60 Gew.-%. Als Alkohol eignet sich aufgrund seiner leichten Verfügbarkeit und seiner

mangelnden Reaktionsfähigkeit mit der im Pflanzenfasermaterial enthaltenen Zellulose insbesondere Ethanol. Es sind aber auch Methanol, Propanol, Isopropanol und Butanol verwendbar. Da sich während der Pulpenbildung im Zuge des Verfahrens meist eine geringe Menge Methanol bildet, enthält das rezyklierte Lösungsmittel aus der Extraktionsstufe meist auch etwas Methanol.

Durch das erfindungsgemäße Imprägnierverfahren werden sämtliche Leerräume und Kapillaren des Fasermaterials mit Flüssigkeit gefüllt, wodurch beim anschließenden Extraktionsverfahren die Wirkung der Extraktionsflüssigkeit deutlich verbessert wird. Weiters wird ein Zelluloseabbau, der bisher bei den Extraktionsverfahren stets auftrat, vermieden. Zudem ist die entsprechende Pulpe von ausgezeichneter Qualität und ist sie leicht auf hohen Weißgrad zu bleichen. Schließlich ist die Zelluloseausbeute sehr hoch.

In der Regel liegt der Feuchtigkeitsgehalt der Schnitzel des Ausgangsmaterials zwischen 30 Gew.-% und 50 Gew.-%. Nach der Behandlung mit absolutem Alkohol und Bestimmung des spezifischen Gewichtes des Ausgangsmaterials vor und nach der Imprägnierung wurde festgestellt, daß im wesentlichen die ganze Luft und das gesamte Wasser, die im Material zu Beginn enthalten waren, durch Alkohol ersetzt wurden.

Nach der Imprägnierstufe wird das Material einer Aufeinanderfolge von Extraktionen unterworfen, in denen es rasch auf erhöhte Temperaturen gebracht wird. Es ist üblich, bei Temperaturen von 150°C bis 250°C zu arbeiten. Bevorzugt liegt die Extraktionstemperatur bei 180°C bis 220°C.

Der Überdruck wird auf 10 bar bis 50 bar, vorzugsweise auf etwa 20 bar bis 40 bar, eingestellt. Die Extraktionsdauer liegt in einem Zeitraum von 20 min bis 120 min, vorzugsweise bei 30 min bis 60 min.

Die Extraktionsflüssigkeit ist der Imprägnierflüssigkeit weitgehend ähnlich. Sie kann etwas mehr Wasser enthalten als die Imprägnierflüssigkeit, da sich letztere während des Imprägnierverfahrens mit dem im rohen Fasermaterial enthaltenden Wasser anreichert. Nach der Imprägnierung kann die Auftrennung von Zellstoff oder Lignin mit minimaler Wiederablagerung von extrahiertem, polymerisierten Lignin z.B. in den folgenden drei Stufen erfolgen:

- 1) In ein Extraktionsgefäß, in dem eine Charge faserigen Pflanzenmaterials, wie Holzschnitzel, enthalten ist, wird bei relativ niedriger Temperatur eine Alkohol-Wasser-Mischung eingebracht.
- 2) Hierauf wird die Charge in einer ersten Extraktionsstufe durch Rückführung heißer Lösung rasch auf die erforderliche Temperatur gebracht, wodurch der primäre Extraktionsschritt nahezu isotherm verläuft.
- 3) Anschließend erfolgt eine Reihe von aufeinanderfolgenden Extraktionsschritten, in denen die Charge mit aufeinanderfolgend reineren Alkohol-Wasser-Mischungen unter isothermen Bedingungen behandelt wird, worauf eine abschließende Extraktion oder Waschung mit frischer Flüssigkeit erfolgt.

Die Extraktion kann in einem einzigen Behälter oder in einer Kaskadenanordnung mit vorzugsweise drei bis vier Behältern erfolgen.

Da bei einem pH-Wert von über 4,0 eine nur unvollständige Pulpenbildung, durch Trennung von Fasern und Ligninen erfolgt, wird die Extraktion vorzugsweise bei einem pH-Wert von unter 4,0 durchgeführt. Hierfür können verschiedenste Säuren, wie Essigsäure, Oxalsäure, Toluolsulfonsäure, Schwefelsäure und Phosphorsäure, zugesetzt werden. Dabei ist Schwefelsäure die am einfachsten anwendbare und erhältliche Säure. Als optimaler pH-Wert erwies sich ein solcher im Bereich von 1,5 bis 3,0, vorzugsweise von 1,8 bis 2,2.

In der folgenden Tabelle sind die optimalen Bedingungen der Extraktion nach vorhergegangener Imprägnierung angeführt:

**Tabelle 1**

Temperatur: 150°C bis 250°C, vorzugsweise 180°C bis 220°C  
 Druck: 10 bar bis 50 bar, vorzugsweise 20 bar bis 40 bar  
 Zeit: 2 min bis 120 min, vorzugsweise 30 min bis 60 min  
 pH: 1,5 bis 3,0, vorzugsweise 1,8 bis 2,2  
 Alkohol/Wasser: 100/0 bis 50/50, vorzugsweise 80/20.

Unter diesen Bedingungen werden in einem statischen Reaktor mit befriedigender Ausbeute Zellstoffe mit guten Kappa-Werten und mit hohen Viskositäten erhalten. Die Versuchsbedingungen werden der Art des Materials, der Größe der Schnitzel, dem Grad seiner Verteilung und der Vorimprägnierung angepaßt.

Bei der Kaskaden-Extraktion wird das Fasermaterial zunächst in allen Behältern imprägniert. Hierauf wird die Imprägnierflüssigkeit abgezogen und wird in den ersten Behälter heiße Flüssigkeit eingebracht, die bei geeigneter Temperatur und gegebenem Druck während eines angemessenen Zeitraumes zur Einwirkung kommt. Hierauf wird die im ersten Behälter enthaltene Flüssigkeit in einen zweiten Behälter übergeführt und wird in den ersten Behälter eine frische Alkohol-Wasser-Mischung eingebracht. Auf diese Weise wird die Kochflüssigkeit von einem Behälter in einen jeweils darauffolgenden Behälter übergeführt, wobei sie am Ende mit extrahiertem Lignin und den verschiedenen Hemizellulosen gesättigt ist.

In der nachstehenden Tabelle ist ein Beispiel für den Zeitplan einer derartigen Stufenextraktion angegeben:

**Tabelle 2**

Zeit (min) Verfahrensschritt	60
0 bis 15 Einfüllung der Schnitzel	
15 bis 25 Imprägnierung mittels eines pulsierenden Druckverfahrens	
35 bis 45 Einleiten von heißer Kochflüssigkeit in den ersten Behälter	
45 bis 60 Halten der Kochflüssigkeit im ersten Behälter auf 50 bar und 200°C	
60 bis 70 Übertragen der verwendeten Flüssigkeit vom ersten Behälter in den zweiten Behälter und	65

Füllung des ersten Behälters mit frischer Flüssigkeit

70 bis 85 Aufschluß in beiden Behältern

85 bis 95 Übertragen der Flüssigkeit vom zweiten Behälter in den dritten Behälter und vom ersten Behälter in den zweiten Behälter. Füllen des ersten Behälters mit neuer Flüssigkeit

5 95 bis 110 Ende des Aufschlusses bzw. der Extraktion im ersten Behälter; Abziehen der Flüssigkeit vom dritten Behälter zur Aufarbeitung; Übertragung der Kochflüssigkeit vom zweiten Behälter in den dritten Behälter und vom ersten Behälter in den zweiten Behälter.

110 bis 210 Ende des Aufschlusses im zweiten Behälter; Übertragen der Flüssigkeit vom zweiten Behälter in den dritten Behälter; Entleerung des dritten Behälters zur Aufarbeitung;

10 120 bis 135 Ende des Aufschlusses im dritten Behälter und Abziehen der Flüssigkeit aus diesem zur Aufarbeitung.

15 Die folgenden Beispiele dienen zur Erläuterung des erfindungsgemäßen Verfahrens. Die Verfahrensparameter, wie Temperatur, Druck, Zeiten und Zusammensetzung der Aufschlußflüssigkeit sind konkret angegeben. Zusätzlich zu den Arbeitsbedingungen werden auch die Ausbeute sowie die Merkmale des erhaltenen Zellstoffes, wie sein Aussehen, seine Farbe, der Kappa-Wert und die Viskosität angegeben.

#### Beispiel 1

18 In einen Schüttelautoklaven, der auf einen Druck von 150 bar bei einer Temperatur von 250°C abgetestet ist, werden 2,2 kg Buchenholzschnitzel, z.B. in der Größe von 2 cm x 2 cm, mit einem Wassergehalt von 35 Gew.-%  
20 eingebracht. Der Autoklav wird bei einer Temperatur von 30°C auf einen Druck von 0,2 bar evakuiert und 5 min lang in diesem Zustand gehalten. Durch den Evakuierungsvorgang werden 140 ml Wasser entfernt. Hierauf wird der Autoklav mit Imprägnierflüssigkeit gefüllt. Diese besteht aus 50 Gew.-Teilen Ethanol, 50 Gew.-Teilen  
25 Wasser und 1,5 Gew.-Teilen Schwefelsäure. Anschließend wird der Autoklav etwa 3 min lang unter einen Druck von 30 bar gesetzt. Hierauf wird dieser wieder auf 0,2 bar evakuiert. Anschließend wird neuerlich Imprägnierflüssigkeit eingeführt und wird der Autoklav während etwa 3 min mit einem Druck von 40 bar  
beaufschlagt. Diese Druckstöße werden insgesamt 10 mal wiederholt. Dabei wird der ursprüngliche Wassergehalt des Materials auf weniger als 0,1 Gew.-% gesenkt.

30 Nach dem letzten Evakuierungsschritt, der etwa 40 min nach Beginn des Versuches erfolgt, wird der Autoklav mit Extraktionslauge bei 150°C gefüllt und wird er unter einen Druck von 20 bar gesetzt. Der pH-Wert der Flüssigkeit liegt bei etwa 2,5. Hierauf wird der Autoklav samt Inhalt während eines Zeitraumes von 60 min geschüttelt. Nach Abkühlung auf 30°C und Entspannung werden die Schnitzel in einen Aufbereitungskessel  
übergeführt und durch 20 min hindurch mit Wasser gewaschen.

35 Die Untersuchung des Kochgutes ergibt, daß nahezu keine Trennung von Lignin und Zellulose erfolgt ist. Die Schnitzel sind zwar braun, zeigen aber nur geringe Neigung zur Zerfaserung. Offensichtlich ist das Material unterkocht. Daher werden im nächsten Beispiel aggressivere Versuchsbedingungen gewählt.

#### Beispiel 2

38 In den im Beispiel 1 erwähnten Schüttelautoklaven werden 2 kg Buchenholzschnitzel mit einem Wassergehalt von 22 Gew.-% eingebracht und nach Schließung des Gefäßes bei 40°C durch 4 min hindurch  
40 einem Unterdruck von 0,2 bar ausgesetzt, wodurch 145 ml Wasser entfernt werden. Hierauf wird der Druck unter Zusatz von Imprägnierflüssigkeit auf 50 bar erhöht. Diese besteht dabei aus 80 Gew.-Teilen Ethanol, 20 Gew.-Teilen Wasser und 2 Gew.-Teilen Schwefelsäure. Der pH-Wert dieser Flüssigkeit beträgt 1,5. Im Verlauf der nächsten 40 min werden im Temperaturbereich von 40°C bis 50°C neun weitere Druckstöße im Bereich  
45 von 0,2 bis 50 bar durchgeführt. Dadurch wird der Restwassergehalt des Gutes auf einen Wert von unter 0,1 Gew.-% gesenkt. Nach dieser Vorbehandlung wird der Autoklav mit Kochflüssigkeit bei einer Temperatur von 230°C gefüllt und unter einem Druck von 40 bar während 100 min geschüttelt. Hierauf wird entspannt und abgekühlt, worauf der Inhalt in einen Kessel übertragen und in diesem mehrmals mit Wasser gewaschen wird.

50 Die Betrachtung des Gutes ergibt, daß die Schnitzel stark überkocht sind. Das Material ist braun und sehr stark in Kurzfaserstücke zerfallen. Unter diesen Bedingungen wird zwar eine Trennung von Zellulose und Lignin erreicht, jedoch ist der Zelluloseanteil sehr stark abgebaut.

Das dritte Beispiel wird daher unter Bedingungen durchgeführt, die zwischen jenen der ersten zwei Beispiele liegen.

#### Beispiel 3

55 In den zur Verfügung stehenden Autoklaven werden 2 kg Buchenholzschnitzel mit einem Wassergehalt von 19 Gew.-% eingebracht. Der Autoklav wird hierauf auf 0,2 bar evakuiert. Hierauf werden im Verlauf von 45 min die schon den Beispielen 1 und 2 angegebenen zehn Druckstöße zwischen 0,2 und 50 bar durchgeführt, wobei die Temperatur allmählich von 30°C auf 60°C erhöht wird. Die Imprägnierflüssigkeit besteht hierbei aus 70  
60 Gew.-Teilen Alkohol, 30 Gew.-Teilen Wasser und 1,8 Gew.-Teilen Schwefelsäure.

65 Nach der Entwässerungsphase bis zu einem Wassergehalt von unter 0,1 Gew.-% wird der Autoklav mit Kochlauge, welche die gleiche Zusammensetzung wie die Imprägnierflüssigkeit aufweist, gefüllt. Hierauf erfolgt der Kochvorgang bei einer Temperatur von 190°C bis 200°C, einem pH-Wert von 2,2, einem Druck von 50 bar während eines Zeitraumes von 30 min. Auch während des Kochvorganges wird der Autoklav heftig geschüttelt. Nach Ende des Prozesses wird entspannt und abgekühlt. Das Kochgut wird in einen Kessel gebracht und dort mit Wasser mehrmals gewaschen. Die Schnitzel sind lichtbraun gefärbt und können durch

mäßige mechanische Einwirkung, wie Pressen und Reiben, zerfasert werden, wobei feine, etwas aufgesplittete Zellstoff-Fasern entstehen.

Die Ausbeute bezogen auf trockene Schnitzel beträgt 48%. Der Zellstoff weist einen Kappa-Wert von 34 und eine Viskosität von 16 auf. Es werden 800 g Zellulosefasern gewonnen, aus welchen Blätter mit guten Werten für Festigkeit, Dehnung und Elmendorf gefertigt werden. Hieraus erweist sich, daß die in diesem Beispiel gewählten Versuchsbedingungen im Bereich der praktischen Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens liegen.

Bei der großtechnischen Anwendung dieses Verfahrens ist naturgemäß auf den Zustand des verwendeten Holzes - hier Buchenholz - Rücksicht zu nehmen in bezug auf Herkunft, Zeitpunkt der Schlägerung (Jahreszeit) sowie Dauer und Art der Lagerung. Da die optimalen Versuchsbedingungen durch diese Umstände beeinflußt werden, müssen sie durch Vorversuche im Laboratorium ermittelt werden.

Da die periodischen Druckstöße bei der Imprägnierung ein wesentliches Merkmal der Erfindung sind, wurden umfangreiche Laboratoriumsversuche mit allen in Betracht kommenden Holzsorten von Gum bis Hickory durchgeführt, bei denen der Restwassergehalt als Funktion der wesentlichen Parameter, nämlich der Druckdifferenz zwischen den einzelnen Stößen, der Anzahl der Druck-Vakuumstöße und der Dauer der Einzelnen Druck-Vakuum-Perioden gemessen wurde.

Bei diesen Versuchen stellte sich heraus, daß sowohl eine Absenkung des Vakuums unter 0,2 bar als auch eine Erhöhung der Hochdruckperiode über 50 bar eine nur geringe Verbesserung der Entwässerung mit sich bringt. In der Regel liegen die Druckwerte zwischen 0,2 und 50 bar, die Anzahl der Druckstöße zwischen 8 bis 12 und die Zeitspannen der Druckbeaufschlagungen zwischen 3 min und 5 min. Bei besonders weichen und großporigen Holzarten, wie Gum, Southern Pine, Hemlock kann schon mit Druckgrenzen zwischen 0,4 bis 20 bar in sechs Druckstößen ein Restwassergehalt von weniger als 0,1% erreicht werden.

#### Beispiel 4

In den Schüttelautoklaven werden 2,1 kg Fichtenholzschnitzel in der Größe von 2 cm x 2 cm eingebracht, deren Wassergehalt 21 Gew.-% beträgt. Unter ständigem Schütteln werden dann acht Druckstöße mit Werten von 0,2 und 40 bar während einer Dauer von jeweils 4 min aufgebracht, wodurch der Wassergehalt auf einen Wert von weniger als 0,1 Gew.-% gesenkt wird. Die Imprägnierlösung besteht aus 70 Gew.-% Teilen Alkohol, 30 Gew.-% Teilen Wasser und 1,8 Gew.-% Teilen Schwefelsäure.

Eine durch die gleichen Bestandteile gebildete Kochflüssigkeit wird bei einer Temperatur von 190°C unter einem Druck von 40 bar eingepreßt und das System wird durch 10 min hindurch geschüttelt. Die ausgebrachten Schnitzel werden hierauf gewaschen. Die Ausbeute beträgt 46%. Der gewonnene Zellstoff weist einen Kappa-Wert von 60 und eine Viskosität von 12 auf.

Die im Laboratorium hergestellten Versuchsblätter zeigen eine Reißlänge von 6000 m, einen Berstdruck von 35 N/cm<sup>2</sup>, eine Doppelfalzzahl von 340 und eine Viskosität von 280 mP.

die in diesem Beispiel eingehaltenen Versuchsbedingungen führen also zu technisch brauchbaren Zellstoffen.

#### Beispiele 5 bis 10

Die im Beispiel 4 beschriebene Versuchsanordnung wird für Fichtenholz in sechs weiteren Beispielen herangezogen, deren Parameter und Allgemeinen Ergebnisse in Tabelle 3 zusammengestellt sind.

#### Beispiele 11 bis 15

Nachdem durch die angeführten Beispiele eine angemessene Erfahrung für die erfindungsgemäße Behandlung inländischer Holzarten (Buche, Fichte) gesammelt war, wurden einige Versuchsreihen mit einem ausländischen Rohstoff, nämlich Eukalyptus, durchgeführt:

Der bereits beschriebene Autoklav wurde mit 2 kg Eukalyptusschnitzel im Ausmaß von 2 cm x 2 cm beschickt und es wurden fünf Versuche mit diesem Material durchgeführt. In einem dieser Versuche wurden absichtlich so extreme Kochbedingungen gewählt, daß die Schnitzel praktisch zerstört wurden. In der Tabelle 4 sind die Resultate dieser fünf Versuche angeführt.

TABELLE 3

Versuchsbedingungen	Beispiel					
	5	6	7	8	9	10
Anzahl der Imprägnierungsperioden	8	8	8	10	10	12
Unterdruck (bar)	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Überdruck (bar)	40	50	50	40	50	60
Dauer (min)	3	4	4	4	4	5
Imprägnier- bzw. Kochflüssigkeit in Gew. Teilen						
Alkohol	60	60	70	70	70	80
Wasser	40	40	30	30	30	20
Kochtemperatur (°C)	160	180	190	190	190	220
Kochdauer (min)	30	80	90	90	100	120
ph-Wert	3,0	1,8	1,6	1,8	1,6	1,2
Resultat	unter- kocht	normal	normal	normal	normal	über- kocht

TABELLE 4

Versuchsbedingungen	Beispiel				
	11	12	13	14	15
Anzahl der Imprägnierungsperioden	8	10	7	9	10
Unterdruck (bar)	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Überdruck (bar)	50	40	40	50	50
Dauer (min)	4	3	4	5	4
Imprägnier- bzw. Kochflüssigkeit in Gew. Teilen					
Alkohol	50	60	60	70	70
Wasser	50	40	40	30	30
Kochtemperatur (°C)	180	190	190	190	230
Kochdauer (min)	30	40	40	50	120
ph-Wert	2,0	1,8	1,8	1,8	1,3
Resultat	unter- kocht	normal	normal	normal	über- kocht

## Beispiele 16 bis 22

Da die Versuche zeigten, daß der Abbau der Zellulose bei gegebenem pH-Wert außerdem auch noch von der chemischen Natur des Anions der zugesetzten Säure abhängt, wurde eine Reihe von Kochungen mit verschiedenen Säuren vorgenommen. Als Beispiele wurden Phosphorsäure, Toluolsulfosäure, Methansulfosäure und Trichloressigsäure gewählt. Die Resultate dieser Versuche sind in der Tabelle 5 angegeben.

Die Ergebnisse der Kochungen nach den Beispielen 16, 18 und 22 wurden nicht aufgearbeitet, jene nach den Beispielen 17, 19, 20 und 21 wurden weiter zu Probepapieren verarbeitet, welche im Rahmen der üblichen Beurteilung (Reißlänge, Elmendorf, Falzzahl, Berstdruck) gute Resultate ergaben.

TABELLE 5

5

Versuchsbedingungen	16	17	18	19	20	21	22
Anzahl der Druckstöße	8	8	10	10	10	10	10
Unterdruck (bar)	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Überdruck (bar)	50	50	50	50	50	50	50
Dauer (min)	4	4	4	4	4	4	4
Imprägnier- bzw. Kochflüssigkeit:							
Alkohol	80	80	80	80	60	80	80
Wasser	20	20	20	20	40	20	20
Kochung:							
Temperatur (°C)	200	200	200	200	210	200	200
Dauer (min)	30	150	30	30	20	30	30
pH	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Zusammensetzung der Säure:	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> <sup>+</sup> 26,5ml H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> <sup>+</sup> 26,5ml H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> <sup>+</sup> 2g TS*	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> <sup>+</sup> 3g TS*	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> <sup>+</sup> 2,5g TS*	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> <sup>+</sup> 3,0g MS**	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> <sup>+</sup> 2g TCE***
Ergebnis:	kein Aufschluß	guter Aufschluß	kein Aufschluß	guter Aufschluß	guter Aufschluß	guter Aufschluß	kein Aufschluß

50

\* TS Toluolsulfosäure

\*\* MS Methansulfosäure

\*\*\* TCE Trichloressigsäure

55

60

65 Außerdem hat sich herausgestellt, daß der Abbau der Zellulose verringert werden kann, wenn geringe Mengen organischer Elektronendonatoren der Kochflüssigkeit zugesetzt werden. Als Beispiele solcher



Substanzen können Antrachinon, Acetonitril, Ethylbenzoat oder Ethylacetat genannt werden.

Das folgende Beispiel zeigt die typischen Bedingungen eines derartigen Kochansatzes, wobei auch die Eigenschaften der dabei erhaltenen Probepapiere angegeben sind.

Beispiel 23	5
<u>Kochbedingungen:</u>	
Anzahl der Druckstöße 10	
Unterdruck (bar) 1	
Überdruck (bar) 50	10
Dauer (min) 4	
Zusammensetzung der Kochflüssigkeit in Gew.-%	
Wasser 70	
Alkohol 20	
Ethylacetat 10	15
Kochtemperatur (°C) 190	
Kochzeit (min) 120	
pH Wasser, Ameisensäure 2,8	
<u>Eigenschaften:</u>	20
Aussehen normal gekocht	
Reißlänge (TAPPI T 404) 5600	
Falzzahl (TAPPI T 423) 1100	
Berstdruck (TAPPI T 403) 36	
Elmendorf (TAPPI T 414) 86	25

### Patentansprüche

- |   |    |
|---|----|
| 1. Verfahren zur Gewinnung von Zellstoff aus Pflanzenfasermaterial durch Trennung von Zellulose und Lignin bzw. ligninartigen Stoffen, wobei das Pflanzenfasermaterial mit einer Extraktionsflüssigkeit, die im wesentlichen durch einen oder mehrere der C <sub>1</sub> - bis C <sub>4</sub> -Alkohole, gegebenenfalls unter Zusatz von bis zu 80 Gew.-%, vorzugsweise 20 Gew.-% bis 60 Gew.-%, insbesondere 40 Gew.-% bis 60 Gew.-% Wasser, bezogen auf das Gewicht der Extraktionsflüssigkeit gebildet ist, bei Temperaturen von 150°C bis 250°C, vorzugsweise von 180°C bis 220°C, und Drücken von 10 bar bis 50 bar, vorzugsweise von 20 bar bis 40 bar, während eines Zeitraumes von 20 min bis 120 min in einer oder mehreren Stufen behandelt wird, dadurch gekennzeichnet, daß das Pflanzenfasermaterial vor dem Beginn der Extraktion mit einer Flüssigkeit, die im wesentlichen gleichfalls durch einen oder mehrere C <sub>1</sub> - bis C <sub>4</sub> -Alkohole gebildet ist, imprägniert wird, wobei die Imprägnierung in an sich bekannter Weise mittels eines pulsierenden Druckverfahrens vorzugsweise unter Drücken im Bereich von 0,2 bar bis 50 bar, und vorzugsweise bei einer Temperatur bis etwa 60°C vorgenommen wird. | 30 |
| 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß zur Imprägnierung des Pflanzenfasermaterials dasselbe zuerst auf einen unterhalb des Atmosphärendruckes liegenden Druck evakuiert, dann bei einem oberhalb des Atmosphärendruckes liegenden Druck mit einer Imprägnierflüssigkeit versetzt und anschließend abwechselnd auf Unterdruck und unter Zusatz von weiterer Imprägnierflüssigkeit auf Überdruck gebracht wird.   | 35 |
| 3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Pflanzenfasermaterial 5 bis 15, vorzugsweise etwa 10, Unter- und Überdruckbehandlungen unterzogen wird, deren jede 2 min bis 5 min, vorzugsweise etwa 4 min, dauert.  | 40 |
| 4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Extraktionsbehandlung bei einem pH-Wert der Extraktionsflüssigkeit von unter 4,0 durchgeführt wird.  | 45 |
| 5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Extraktionsbehandlung in einem pH-Bereich von 1,5 bis 3,0, vorzugsweise von 1,8 bis 2,2 vorgenommen wird.  | 50 |
| 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Extraktionsbehandlung unter Schwefelsäurezusatz erfolgt.   | 55 |
| 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Extraktionsbehandlung in Gegenwart einer organischen Elektronendonator-Substanz vorgenommen wird.  | 60 |
| 8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß als organische Elektronendonator-Substanz Ethylacetat verwendet wird.   | 65 |



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 4)
Y	EP-A-0 012 960 (MD-PAPIERFABRIKEN HEINRICH NICOLAUS) * Zeichnung; Ansprüche 1-6,11; Seiten 15,16 *	1,2	D 21 C 1/00 D 21 C 3/20
Y	EP-A-0 054 015 (SIMMERING-GRAZ-PAUKER) * Anspruch 3 * & AT-B-372 425 (Kat. D)	1,2	
A		3	
Y	DE-B-1 255 472 (AQUA-CHEM) * Insgesamt *	1,2	
Y	CH-A- 314 929 (M. LEITNER et al.) * Insgesamt *	1,2	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 4) D 21 C
A	EP-A-0 008 783 (BENCKISER-KNAPSACK) * Beispiele 1,2,5,6 *	1,4-6	
	--- -/-		
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 25-02-1987	Prüfer NESTBY K.
<b>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</b> 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			



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			Seite 2
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 4)
P, A	<p>ABSTRACT BULLETIN OF THE INSTITUTE OF PAPER CHEMISTRY, Band 56, Nr. 11, Mai 1986, Seiten 1370, 1371, Zusammenfassungen 12522, 12523, Appleton, Wisconsin, US; R.A. YOUNG et al.: "Ester pulping of wood: a revolutionary process", &amp; SOUTHERN PULP PAPER 48, Nr. 12: 15-17 (Nov. 1985); R.A. YOUNG et al.: "Organic acid pulping of wood. Overview of applications", &amp; INT. SYMP. WOOD &amp; PULPING CHEM. (VANCOUVER) TECH. PAPERS: 169-172 (Aug. 2* Insgesamt * * Insgesamt *</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	7, 8	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 4)
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 25-02-1987	Prüfer NESTBY K.
<p>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</p> <p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet</p> <p>Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie</p> <p>A : technologischer Hintergrund</p> <p>O : nichtschriftliche Offenbarung</p> <p>P : Zwischenliteratur</p> <p>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze</p>		<p>E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>D : in der Anmeldung angeführtes Dokument</p> <p>L : aus andern Gründen angeführtes Dokument</p> <p>&amp; : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>	