



(12)

# PATENTCHRIFT

(21) Anmeldenummer: 196/96

(51) Int.Cl.<sup>6</sup> : **D21C 3/20**

(22) Anmeldetag: 2. 2.1996

(42) Beginn der Patentdauer: 15. 4.1998

(45) Ausgabetag: 25.11.1998

(56) Entgegenhaltungen:

GB 2209772A EP 0211558A2

(73) Patentinhaber:

IMPCO-VOEST-ALPINE PULPING TECHNOLOGIES GMBH  
A-4020 LINZ, OBERÖSTERREICH (AT).

(72) Erfinder:

SCHUBERT HANS-LUDWIG DR.  
BAIENFURT (DE).  
MEREDITH MIKE  
TIGARD (US).  
SINNER MICHAEL H. DR.  
LINZ, OBERÖSTERREICH (AT).  
KORDSACHIA OTHAR DR.  
OSTSTEINBEK (DE).

(54) CELLULOSEHERSTELLUNG

(57) Ein Verfahren zur Herstellung von Zellstoff aus lignocellulosehaltigem Material durch Kochen in einer alkalischen wässrigen Kochflüssigkeit, die ein oder mehrere organische Lösungsmittel mit niedrigem Kochpunkt und einen oder mehrere Redox-Katalysatoren enthält ist geoffenbart, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß die alkalische wässrige Kochflüssigkeit weiters (eine) alkalische Sulfitverbindung(en) sowie (eine) alkalische Sulfidverbindung(en) in wässriger Lösung enthält.

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Sulfid- und Sulfit-Kochverfahren zur Herstellung von Cellulose, insbesondere ein Verfahren zur Herstellung von Zellstoff aus lignocellulosehaltigem Material durch Kochen in einer alkalischen wässrigen Kochflüssigkeit, die ein oder mehrere organische Lösungsmittel mit niedrigem Kochpunkt und einen oder mehrere Redox-Katalysatoren enthält.

5 Die Hauptverfahren für die Zellstoffproduktion, das Sulfat- oder Kraft-Verfahren und das Säure-Sulfit-Verfahren weisen beträchtliche Nachteile auf. Das Sulfat- oder Kraft-Verfahren ist weltweit in Verwendung. Infolge seiner guten Eignung für alle lignocellulosehaltigen Materialien werden mit diesem Verfahren sehr große Mengen an Zellstoff, die sehr gute technische Eigenschaften aufweisen, hergestellt. Zu den Haupt-  
 10 nachteilen dieses Verfahrens zählen die Luftverschmutzung durch TRS-Emissionen, eine geringe Zellstoffausbeute, insbesondere beim Kochen auf niedrige Kappa-Zahlen, Schwierigkeiten, dieses Cellulosematerial zu bleichen und eine schlechte Bleichbarkeit.

Die wichtigsten Entwicklungen beim Kraft-Verfahren sind die sogenannte erweiterte Delignifizierung aufgrund der Verdrängungstechniken für Chargen-Kochungen und homogenere Kochparameter für die Stetigkocher (MacLeod, M.: Extended Delignification in the Mills, Proc. NCB-Conference, March 2-5, Westin  
 15 Resort, Hilton Head Island, SC 1992). Mit diesen Weiterentwicklungen wird das Kraft-Verfahren verbessert, das Problem der geringen Zellstoffausbeute, das insbesondere durch Kochen auf niedrige Kappazahlen verursacht ist, wird jedoch nicht gelöst, und ebenso werden die Schwierigkeiten beim Bleichen des Zellstoffs nicht ausgeschaltet. Andererseits sind saure Sulfitzellstoffe leichter zu bleichen, doch ist das verwendbare Rohmaterial begrenzt und erfordert ein sorgfältigeres Entrinden des Holzes. Außerdem sind  
 20 die Eigenschaften des Zellstoffes jenen des Sulfat-Zellstoffes deutlich unterlegen.

Um die Herstellung von Zellstoff weniger schädlich für die Umwelt zu gestalten und ihre Rentabilität zu verbessern wurde vorgeschlagen, den alkalischen Kochlaugen für die Zellstofferzeugung Anthrachinon zuzusetzen. Als Redox-Katalysator in alkalischen Kochverfahren beschleunigt Anthrachinon die Delignifizierung und stabilisiert die reduzierenden Enden der Kohlehydrate gegen die alkalische "Abschäl"-Reaktion.  
 25 Das Ergebnis sind höhere Zellstoffausbeuten mit besseren Festigkeitseigenschaften. Weiters ermöglicht die Verwendung von Anthrachinon die Verwendung des Soda-Verfahrens für die Herstellung chemischen Zellstoffs (Holton, H.H. und F.L. Chopman: Kraft pulping with Anthraquinone: Laboratory and Fullscale Mill Trials. Tappi 60, 11, 49-53 1977) oder des zweistufigen Organocell-Verfahrens, wie in EP-0 090 969-B1 geoffenbart, oder des einstufigen Organocell-Verfahrens (EP-0 498 330-A; Gasche, U.P. : Schwefelfreie  
 30 katalysierte Verfahren zur Erzeugung von Zellstoff; Das Papier, 39, 10A 1985; WO 93/20279). Beim einstufigen und beim zweistufigen Organocell-Verfahren werden vor dem endgültigen Kochen Natriumhydroxid, Anthrachinon und Methanol mit oder ohne eine Säure-Stufe kombiniert.

Bei der Entwicklung der obigen Lösung wurde daher der Vorschlag gemacht, anorganische Chemikalien den organischen Lösungsmitteln in Form von Alkoholen zuzusetzen. Es wurde vorgeschlagen, zusätzlich zu  
 35 Methanol oder Ethanol Ätznatron bzw. Ätznatronlösung zu verwenden und Anthrachinon zur Kochlauge zuzugeben. Der Nachteil des Verfahrens besteht vor allem in den erforderlichen hohen Kochtemperaturen und -Drücken und der schlechten Bleichbarkeit des Zellstoffes (Edel, E. : Das MD-Organosolv-Zellstoffverfahren. Deutsche Papierwirtschaft 1, 39-45, 1984; Nakano, J., Saima, S., Hosya und A. Ishizu: Studies in Alkali Methanol Cooking. Ekman Days Stockholm, 12,72-77) und den schlechten Zellstoffeigenschaften (Leopold,  
 40 H. Technologische Eigenschaften des Organocell-Zellstoffes. Neueste Erkenntnisse nach der Inbetriebnahme der Anlage in Kelheim, Das Papier, 47, 10A, 1993).

Aufgrund der Kenntnis des Reaktionsmechanismus von Anthrachinon wurden Untersuchungen durchgeführt, um Anthrachinon im alkalischen Sulfit-Verfahren für die Zellstofferzeugung zu verwenden. Ein wesentlicher Nachteil dieses bekannten Verfahrens ist jedoch, daß der restliche Ligningehalt nicht unter die  
 45 Kappa-Zahl 40 reduziert werden kann, wenn gleichzeitig die Zellstoffausbeute und -Qualität auf einem bestimmten Standard gehalten werden müssen. Die Herstellung von Zellstoff mit einem hohen restlichen Ligningehalt widerspricht jedoch den Bemühungen, die durch Delignifizierung beim Kochen verstärkte Ligninentfernende Funktion des Bleichens zu unterstützen und die Umweltverschmutzung durch verbrauchte Bleichlauge zu verringern. (Ingruber, O.V., M. Stredel und J.A. Histed: Alkaline Sulphite-Anthraquinone  
 50 Pulping of Eastern Canadian Woods. Pulp Paper Mag. Can. 83, 12, 79-88, 1982; Kettunen, j., N.E. Virkola und I. Yrjala: The Effect of Anthraquinone on Neutral Sulphate and Alkaline Sulphite Cooking of Pine. Paperi ja Puu 61, 685-700, 1979; Raubenheimer, S. und H. Eggers: Zellstoffkochung mit Sulfit und Anthrachinon, Paper 34, 10, V19-V23, 1980).

Um diesen Nachteil auszuschalten, wurde ein zweistufiges Sulfit-Kochverfahren vorgeschlagen, zu  
 55 welchem in der ersten alkalischen Stufe die Zugabe von Anthrachinon und die Zugabe von Schwefeldioxid in der zweiten Stufe gehört, um den Ligningehalt des Zellstoffes weiter zu reduzieren. Von Nachteil sind jedoch die lange Zeit, die für das Kochen notwendig ist, die sich auf etwa das Doppelte jener für die Sulfit-Kochung beläuft, und die technischen Schwierigkeiten, die sich aus dem zweistufigen Verfahren ergeben

(Patt, R. und B. Beck: Integrale Holznutzung bei alkalischen Sulfitverfahren unter Zusatz von Anthrachinon. Mitt. Bundesforschungsanstalt für Forst und Holzwirtschaft, Hamburg, Nr. 146, 1984, 222-233).

Ebenfalls bekannt ist ein Vorschlag, Holz mit einer Mischung aus Wasser und Alkohol zu kochen. Der Nachteil dieses Vorschlags ist jedoch, daß besonders die Lösung des Lignins von Weichhölzern nur bis zu einem bestimmten Ausmaß möglich ist. Weiters haben die von Zellstoffen, welche noch einen relativ hohen Ligninrestgehalt haben, erzeugten Cellulosen unzufriedenstellende technische Eigenschaften, und der Druck im Kocher führt zu beträchtlichen Problemen im großtechnischem Umfang. (Kleinert, T.N. : Organosolv Pulping with Aqueous Alcohol. TAPPI 57, 99-102, 1974).

Eine weitere neue Erfindung des Aufschlusses auf Alkohol-Basis ist, wie in US-4,100,016-A und US-4,764,596-A geoffenbart, das Alcell-Verfahren. Ähnlich dem Organocellverfahren sind hohe Temperaturen und Drücke erforderlich. Das verwendete Lösungsmittel ist Ethanol. Ein Nachteil des Verfahrens ist, daß begrenzte Rohmaterialquellen an Hartholz und einjährigen Pflanzen zur Verfügung stehen. Das Ziel dieses Verfahrens scheint eher die Erzeugung hochwertiger Nebenprodukte als die von Zellstoff selbst zu sein.

In der GB 22 09 772 A wird ein Zellstoff-Herstellungsverfahren geoffenbart, wobei die Kochlauge zumindest 75 Gew.% eines Lösungsmittelsystems enthält, welches Lösungsmittelsystem 20 bis 95 Masse % Ameisensäure, 5 bis 80 Masse % wenigstens eines Bestandteiles, ausgewählt aus primären Alkoholen mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen und Estern der Ameisensäuren mit primärem Alkohol von 1 bis 3 Kohlenstoffatomen und gegebenenfalls bis zu 70 Masse % wenigstens eines Bestandteiles, ausgewählt aus Essigsäure und Estern der Essigsäure mit primären Alkoholen mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen umfaßt, wobei die Kochung bei einer Temperatur im Bereich von 140 bis 200 °C durchgeführt wird.

Gemäß der EP 0 211 558 A2 wird Zellstoff durch Kochung hergestellt, wobei die Kochlauge einen Ester eines organischen Ligninlösungsmittels und Wasser umfaßt, wobei das Lösungsmittel in der Lage ist, Lignin zu lösen. Die Kochung wird bei einer Temperatur von 0 bis 230 °C so lange durchgeführt, bis das Lignin im Ester und im Lösungsmittel gelöst ist.

Aufgrund dieser Gesamtentwicklung verbindet das sogenannte ASAM-Verfahren, welches im Jahre 1986 erfunden wurde, alkalische Sulfitlösungen mit Lösungsmitteln und einem Redox-Katalysator zur Zellstoffherzeugung (Patt, R. Kordsachia, O., DE-35 18 005-A). Das Verfahren führt zu ausgezeichneten Zellstoffeigenschaften, hohen Zellstoffausbeuten und wurde als Fixpunkt für zukünftige Weiterentwicklungen des Kraft-Verfahrens beschrieben (Teder, A. und Axegard P.: Recent Developments in Pulping and Bleaching Chemistry and Technology, Proc. European Pulp and Paper week, Helsinki, 37-54, 1995; Bogards, A., Patt, R., Kordsachia, O., Odermall, J., und Hunter, W.D. : A Comparison of ASAM and Kraft Pulping and ECF/TCF Bleaching of Southern Pine; Proc. Tappi Pulp Conf. Atlanta Georgia, Book 2, 629 636, 1993). Bis jetzt gab es wegen der hohen Kosten einer vollständigen Anlage, insbesondere für den Rückgewinnungsteil des Verfahrens, keine kommerzielle Anwendung des ASAM-Verfahrens. Die Kombination des Kraft- und des modifizierten Kraft-Verfahrens mit Methanol führt zu einer rascheren Delignifizierung, doch bringt das zusätzliche Methanol keine Verbesserung der Bleichbarkeits- oder Festigkeitseigenschaften. Die positiven Auswirkungen von Methanol, das einer herkömmlichen Kochung oder einer modifizierten Kraft-Kochung zugesetzt wird, sind von begrenzter Größe (Norman, E., Olm, L. und Teder, A., Methanol-reinforced Kraft Pulping, Tappi, 76, 3, 125-130).

Gemäß der vorliegenden Erfindung werden die oben erwähnten Nachteile dadurch überwunden, daß in einem Verfahren zur Herstellung von Zellstoff aus lignocellulosehaltigem Material durch Kochen in einer alkalischen wässrigen Kochflüssigkeit enthaltend ein oder mehrere organische Lösungsmittel mit niedrigem Kochpunkt und einen oder mehrere Redox-Katalysatoren, die alkalische wässrige Kochflüssigkeit weiters (eine) alkalische Sulfitverbindung(en) sowie (eine) alkalische Sulfidverbindung(en) in wässriger Lösung enthält. Dadurch wird das Problem der Integration eines neuen Verfahrens in eine existierende Zellstoffanlage oder in eine Grünfeld-Anlage zur Herstellung von Cellulose aus lignocellulosehaltigem Material durch Kombination des Kraft-Verfahrens mit dem ASAM-Aufschlußverfahren gelöst. Diese Kombination führt weiters zu höheren Zellstoffausbeuten und ermöglicht es auch dem Produzenten, schwefelfreies Bleichalkali herzustellen. Die Verwendung dieser Erfindung ermöglicht auch die beinahe vollständige Schließung der Wasserschleife einer existierenden Sulfat-Kraft-Anlage. Außerdem kann das während des Kraft-Aufschlusses erzeugte Methanol in das Lösungsmittel-Rückgewinnungssystem integriert werden.

Bei Verwendung im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung soll der Ausdruck "alkalische Sulfitverbindung(en)" die wasserlöslichen alkalischen Salze und Ester von schwefeliger Säure der allgemeinen Formel  $M_2SO_3$  bezeichnen. Auf ähnliche Weise soll der Ausdruck "alkalische Sulfidverbindung(en)" die wasserlöslichen alkalischen Verbindungen der allgemeinen Formel  $M_2S$  bezeichnen. Auch Polymere dieser Verbindungen sollen in der Bedeutung der obigen Ausdrücke inkludiert sein.

Unter der Annahme der oben beschriebenen Situation wird gemäß dem Verfahren der vorliegenden Erfindung vorgeschlagen, das Problem durch Verwendung wasserlöslicher, alkalischer Sulfid-/Sulfit-Lösun-

gen zum Kochen und Zugabe eines oder einer Mischung aus mehr als einem niedrigkochenden organischen Lösungsmittel(s) sowie mindestens einer Verbindung, die als Redox-Katalysator geeignet ist, zu diesem zu lösen.

Andere dem Fachmann wohlbekanntes Zusätze, wie z.B. Polysulfide und Thiosulfate, können auch in der Kochlauge verwendet werden. Außerdem können auch Alkalicarbonate oder ähnliche Verbindungen dieser Lauge zugesetzt werden.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird Methanol oder eine Methanol enthaltende Mischung organischer Lösungsmittel als organisches Lösungsmittel mit niedrigem Kochpunkt verwendet.

Vorzugsweise weist das Verfahren der vorliegenden Erfindung nach der Kochstufe zusätzlich eine oder mehrere Bleichstufen auf.

Das Kochverfahren der vorliegenden Erfindung kann auch nach einer Vorhydrolyse mit Wasser, Dampf oder Säuren, nach einem Imprägnierungsschritt mit Alkali alleine, mit einer alkalischen Sulfidlösung alleine oder mit einer alkalischen Sulfitlösung alleine oder mit Kombinationen davon, gegebenenfalls in Anwesenheit eines oder mehrerer Redox-Katalysatoren, wie z.B. Anthrachinon, verwendet werden.

Das bezeichnete Verfahren kann auch nach einer Imprägnierung oder einer Vorkochstufe mit einem oder einer Mischung aus mehr als einem niedrigkochenden organischen Lösungsmittel verwendet werden. Wenn das Lösungsmittel zur Imprägnierung des lignocellulosehaltigen Materials mit den anorganischen Kochchemikalien mit oder ohne den Redox-Katalysator zugegeben wird, sollte das Lösungsmittel bei einer Kochlagentemperatur zwischen 70 ° und 140 ° C, vorzugsweise bei 115 ° - 120 ° C, zugegeben werden. Mit diesem Verfahren können alle für die Zellstoffherzeugung verfügbaren Rohmaterialien, welche Materialien noch ihren Rindengehalt aufweisen können, in kurzer Zeit gekocht werden, mit außergewöhnlich hohen Ausbeuten und niedrigem restlichem Ligningehalt, leichter Bleichbarkeit und ausgezeichneten Festigkeitseigenschaften.

Es zeigte sich, daß die Verwendung von niedrigkochenden Lösungsmittelmengen von 2,5 bis 60% Vol./Vol., oder vorzugsweise 10 bis 25% Vol./Vol. der Kochlauge sehr erwünschte Eigenschaften hat. Vorzugsweise werden die niedrigkochenden Lösungsmittel nach Imprägnierung des lignocellulosehaltigen Rohmaterials mit der die alkalischen Schwefelverbindungen enthaltenden Lauge und einem Redox-Katalysator verwendet. Durch Zugabe des Lösungsmittels mit oder ohne einen Redox-Katalysator, wie z.B. Anthrachinon, zur alkalischen Sulfit/Sulfid-Lauge wird der gesamte Kochprozess des lignocellulosehaltigen Materials verbessert, was zu geringerem Ausschußgehalt und kürzeren Kochzeiten führt.

Die Wahl eines Chinonderivats als Redox-Katalysator, insbesondere von Anthrachinon oder Anthrahydrochinon, ist besonders vorteilhaft, weil es die Delignifizierung und die gleichzeitige Stabilisierung der Kohlehydrate während des Kochens fördert. Es ist weiters vorteilhaft, die Chinonderivate zur Kochlösung zuzugeben, die Alkali in Mengen von 0,025-0,5% Gew./Gew., insbesondere 0,075% Gew./Gew., bezogen auf trockenes lignocellulosehaltiges Material, enthält.

Besonders vorteilhaft für die gesamte Verwendung von Kochchemikalien ist ein Verhältnis von Lauge zu lignocellulosehaltigem Material zwischen 1:2 und 1:8. Eine Zeit auf Kochtemperatur zwischen 15 und maximal 360 Minuten ist vorzuziehen, vorzugsweise zwischen 60 und 140 Minuten, doch kann sie auch genau zum Verhältnis zwischen alkalischen und Schwefelverbindungen in der Lauge eingestellt werden. Die höchste Kochtemperatur kann zwischen 100 ° und 190 ° C gewählt werden.

Vorzugsweise weist das Verfahren gemäß der vorliegenden Erfindung auch mindestens eine Bleichstufe unter Verwendung alkalischer Verbindungen auf.

Um die Betriebskosten so niedrig wie möglich zu halten und auch aus Rücksicht auf die Umwelt ist es auch bevorzugt, daß Laugen, Lösungsmittel und Katalysatoren, die in der Kochstufe und in der (den) fakultativen Bleichstufe(n) verwendet werden, dem Verfahren wieder zugeführt werden.

Das in der Kochlauge verwendete niedrigkochende Lösungsmittel kann direkt aus dem Kocher zurückgewonnen werden, wenn beispielsweise der Kocherdruck begrenzt ist. In diesem Fall sollte das Lösungsmittel vorzugsweise während der Aufheizperiode, insbesondere zwischen Temperaturanstiegen von 100 ° C bis zur gewünschten Höchsttemperatur, im Kochsystem bleiben. Es ist jedoch auch möglich, das niedrigkochende Lösungsmittel während der Aufheizperiode und vor dem Erreichen der Endtemperatur zurückzugewinnen. Nach dem Kochen des lignocellulosehaltigen Materials in der vorgeschlagenen Art und dem Austrag von Zellstoff und Lauge aus dem Kocher werden die schwache Schwarzlauge und der Zellstoff gemäß allgemeiner Techniken und zusätzlich mittels eines Lösungsmittelrückgewinnungssystems verarbeitet.

Es ist besonders bevorzugt, daß die beim Verfahren der vorliegenden Erfindung verwendete(n) Sulfit-/Sulfid-Lösung(en) auf Basis von Natrium, Kalium und/oder Ammonium sind, d.h., daß wasserlösliche Natrium-, Kalium- und/oder Ammoniumsalze und Ester von schwefeliger Säure sowie wasserlösliche

Natrium-, Kalium- und/oder Ammoniumverbindungen der allgemeinen Formel  $M_2S$  verwendet werden.

Weiters ist es bevorzugt, daß Hydroxide, Carbonate und oder Hydrocarbonate, die der Sulfit-/Sulfid-Lösung entsprechen, zu dieser Lösung zugegeben werden.

Das Verfahren gemäß der vorliegenden Erfindung kann in einer Chargen-Kochausrüstung mit oder ohne Verdrängungstechniken verwendet werden, wobei die Verdrängung eine heiße und/oder kalte Verdrängung von Laugen aus der Vorkoch-, Koch- und/oder Wasch-Stufe sein kann. Alternativ können Stetigkocher anstelle einer Chargen-Kochausrüstung verwendet werden.

Durch Integrieren dieses Verfahrens in eine bestehende Kraft-Anlage kann das Lösungsmittelrückgewinnungssystem verwendet werden, um das durch das Kraft-Verfahren erzeugte Methanol zurückzugewinnen, ohne eine zusätzliche Ausrüstung für die Methanolrückgewinnung in einer bestehenden Kraft-Anlage einzubauen.

Demersprechend ist es, wenn eine Mehrzahl von parallel laufenden Verfahrenslinien verwendet wird, möglich, daß aus diesen gleichzeitig laufenden Verfahrenslinien zurückgewonnenes organische(s) Lösungsmittel zugesetzt wird (werden), um Verluste während der Lösungsmittelrückgewinnung abzudecken.

Es ist auch bevorzugt, daß das Alkali, alkalische Sulfit, alkalische Sulfid und das (die) organische(n) Lösungsmittel, die in der Kochlauge und in den Vorhydrolyse- und/oder Imprägnierungsstufen verwendet werden und gegebenenfalls das Bleichalkali aus einer oder mehreren Stufen nach oder gleichzeitig mit der Koch- und fakultativen Bleichstufe(n), einschließlich Koch- und Bleichstufen aus anderen gleichzeitig laufenden Kochverfahren, zurückgewonnen werden.

Zur Rückgewinnung von Chemikalien wird nach der Kochstufe die verbrauchte Kochlauge, gegebenenfalls zusammen mit Abfluß aus einer oder mehreren Bleichstufen dieses oder gleichzeitig laufender Verfahrenslinien vereinigt, um eine konzentrierte Schwarzlauge zu bilden; diese konzentrierte Schwarzlauge wird in einer reduzierenden Atmosphäre zur Bildung eines festen Rückstands thermisch verbrannt, der Rückstand wird zur Bildung von Alkalicarbonat- und Alkalisulfid-hältiger Lösung gelöst, die Lösung wird in mindestens zwei Teile geteilt, Schwefelverbindungen werden aus mindestens einem Teil der geteilten Lösung durch Verwendung eines Schwefel-Stripperverfahrens abgetrennt, die schwefelfreie Lösung wird in mindestens zwei Teile geteilt, der erste Teil dieser schwefelfreien Lösung wird in alkalisches Sulfit zwecks Wiederverwendung im Koch- und fakultativen Vorkochverfahren übergeführt, und der zweite Teil dieser schwefelfreien Lösung wird in schwefelfreies Hydroxid zwecks Wiederverwendung in den Bleichverfahrensstufen übergeführt.

Insbesondere müssen zur Herstellung von für die Kochlauge benötigtem Natriumsulfit, Natrium- und Schwefelverbindungen getrennt werden. Dieser Verfahrensschritt folgt dem Laugenverbrennungs- und Schmelzverdünnungsstufen, das heißt, nach der Grünlaugenklärung, einem Schritt, der in jeder Art von chemischen Rückgewinnungssystemen bei Kraft-Verfahren üblich ist. Mit der vorliegenden Erfindung in Verbindung mit dem Fachmann auf diesem Gebiet bekannten Techniken ist es möglich, schwefelfreies Bleichalkali herzustellen, indem zuerst der Schwefel aus einem Teil der Grünlauge gestrippt wird und dann die gestrippte Grünlauge wieder in zwei Ströme geteilt wird, von welchen der erste zur Herstellung einer Sulfid enthaltenden Lösung und der zweite zur Herstellung von schwefelfreiem Ätznatron verwendet wird.

Die vorliegende Erfindung wird durch das folgende Beispiel weiter verdeutlicht.

#### Beispiel

In einem 7 l-Trommelautoklaven wurden 500 g gleichmäßig trockengemischtes Sägemühlenrückstand-Holzschnitzel aus Weichholz, hauptsächlich Fichte, in einer Lösung, die alkalisches Sulfit, alkalisches Sulfid und zusätzlich Anthrachinon und Methanol enthielt, gekocht. Das Gesamtlaugenverhältnis war 1:4. Das verwendete Rohmaterial war hauptsächlich Fichte. Der chemische Einsatz war:

Na <sub>2</sub> S	3,0	% auf Holz als NaOH
NaOH	7,5	% auf Holz
Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	17,5	% auf Holz als NaOH
AQ	0,1	% auf Holz
CH <sub>3</sub> OH	10,0	Vol.-% der Lauge

Die Kochzeit betrug 90 Minuten bei 180 °C.

## AT 404 478 B

Das Kochen führte zu einem Zellstoff, der im Vergleich zu herkömmlichem ASAM und Kraft folgendermaßen war:

	Erfindung	ASAM	Kraft
Kappa-Zahl	25,8	21,1	28,5
Ausbeute, screened, %	51,9	47,8	48,4
Ausschuß, %	2,8		
Viskosität, ml/g	1318	1167	948
Weißgrad, % ISO	29,1	33,5	25,3

### Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Zellstoff aus lignocellulosehaltigem Material durch Kochen in einer alkalischen wässrigen Kochflüssigkeit, die ein oder mehrere organische Lösungsmittel mit niedrigem Kochpunkt und einen oder mehrere Redox-Katalysatoren enthält, **dadurch gekennzeichnet**, daß die alkalische wässrige Kochflüssigkeit weiters (eine) alkalische Sulfitverbindung(en) sowie (eine) alkalische Sulfidverbindung(en) in wässriger Lösung enthält.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß Methanol oder eine Mischung aus Methanol umfassenden organischen Lösungsmitteln als organisches Lösungsmittel mit niedrigem Kochpunkt verwendet wird.
3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß es zusätzlich eine oder mehrere Bleichstufen nach der Kochstufe aufweist.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß es zusätzlich eine Vorhydrolyse- und/oder eine Imprägnierungsstufe vor der Kochstufe aufweist.
5. Verfahren nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Vorhydrolyse- und/oder Imprägnierungsstufe unter Verwendung eines Mitglieds aus der Gruppe bestehend aus organischen Lösungsmitteln mit niedrigem Kochpunkt und Kombinationen davon durchgeführt wird.
6. Verfahren nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Vorhydrolyse unter Verwendung eines Mitglieds aus der Gruppe bestehend aus Wasser, Dampf, Säuren und Kombinationen davon durchgeführt wird.
7. Verfahren nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Imprägnierungsstufe unter Verwendung eines Mitglieds aus der Gruppe bestehend aus Alkali, alkalischer Sulfidlösung, alkalischer Sulfitlösung und Kombinationen davon, gegebenenfalls in Gegenwart eines oder mehrerer Redox-Katalysatoren durchgeführt wird.
8. Verfahren nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß ein Mitglied aus der Gruppe bestehend aus organischen Lösungsmitteln mit niedrigem Kochpunkt und Kombinationen davon in der Imprägnierungsstufe zugesetzt wird.
9. Verfahren nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet**, daß das (die) organische(n) Lösungsmittel bei einer Laugentemperatur zwischen 70 ° und 140 ° C, vorzugsweise bei einer Laugentemperatur zwischen 115 ° und 120 ° C, zugesetzt wird (werden).
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet**, daß die alkalische wässrige Kochflüssigkeit 2,5 bis 60% Vol./Vol., vorzugsweise 10 bis 25 % Vol./Vol., eines oder mehrerer organischer Lösungsmittel mit niedrigem Kochpunkt enthält.

## AT 404 478 B

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, **dadurch gekennzeichnet**, daß der (die) Redox-Katalysator(en) ausgewählt ist (sind) aus der Gruppe bestehend aus Chinonderivaten, vorzugsweise Anthrachinon und Anthrahydrochinon, und Kombinationen davon.
- 5 12. Verfahren nach Anspruch 11, **dadurch gekennzeichnet**, daß der (die) Redox-Katalysator(en) in einer Menge von 0,025 bis 0,5%, vorzugsweise 0,075%, bezogen auf trockenes lignocellulosehaltiges Material, zugesetzt wird (werden).
- 10 13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, **dadurch gekennzeichnet**, daß eine Zeit auf der Kochtemperatur zwischen 15 und 360 Minuten, vorzugsweise zwischen 60 und 140 Minuten, verwendet wird.
14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, **dadurch gekennzeichnet**, daß eine maximale Kochtemperatur zwischen etwa 100 ° und 190 °C verwendet wird.
- 15 15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Verfahren mindestens eine Bleichstufe unter Verwendung alkalischer Verbindungen aufweist.
- 20 16. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 15, **dadurch gekennzeichnet**, daß in der Kochstufe und in der (den) fakultativen Bleichstufe(n) verwendeten Laugen, Lösungsmittel und Katalysatoren dem Verfahren wieder rückgeführt werden.
- 25 17. Verfahren nach Anspruch 16, **dadurch gekennzeichnet**, daß das (die) organische(n) Lösungsmittel(n) in der Kochlauge aus der Kochvorrichtung direkt gewonnen und dem Verfahren wieder zugeführt wird (werden).
- 30 18. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 17, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Sulfit-/Sulfid-Lösung(en) auf Natrium-, Kalium- und/oder Ammonium-Basis sind.
- 35 19. Verfahren nach Anspruch 18, **dadurch gekennzeichnet**, daß dieser Lösung Hydroxide, Carbonate und/oder Hydrocarbonate zugegeben werden, die der Sulfit-/Sulfid-Lösung entsprechen.
20. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 19, **dadurch gekennzeichnet**, daß heiße und/oder kalte Verdrängungstechniken in der fakultativen Vorkochungs-, der Kochungs- und der fakultativen Wasch-Stufe verwendet werden.
- 40 21. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 20, **dadurch gekennzeichnet**, daß organische(s) Lösungsmittel, welche(s) aus gleichzeitig arbeitenden Verfahrenslinien gewonnen wird (werden), zugegeben werden, um Verluste während der Lösungsmittelgewinnung abzudecken.
- 45 22. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 21, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Alkali, alkalische Sulfit, alkalische Sulfid und das (die) organische(n) Lösungsmittel, welche in der Kochlauge und in den Vorhydrolyse- und/oder ImprägnierungsStufen verwendet werden und gegebenenfalls das Bleichalkali aus einer oder mehreren Stufen nach oder gleichzeitig mit der Koch- und fakultativen Bleichstufe(n) einschließlich Koch- und Bleichstufen aus anderen gleichzeitig laufenden Kochprozessen gewonnen wird.
- 50 23. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 22, **dadurch gekennzeichnet**, daß nach dem Kochen die verbrauchte Kochlauge, gegebenenfalls zusammen mit dem Ablauf aus einer oder mehreren Bleichstufen dieses oder eines gleichzeitig laufenden Verfahrenszweiges kombiniert wird, um eine konzentrierte Schwarzlauge zu bilden; diese konzentrierte Schwarzlauge in einer reduzierenden Atmosphäre zur Bildung eines festen Rückstands thermisch verbrannt wird, der Rückstand aufgelöst wird, um Alkalicarbonat- und Alkalisulfid-hältige Lösung zu bilden, diese Lösung in mindestens zwei Teile geteilt wird, Schwefelverbindungen aus mindestens einem Teil dieser geteilten Lösung unter Verwendung eines Schwefel-Stripperverfahrens abgetrennt werden, die schwefelfreie Lösung in mindestens zwei Teile geteilt wird, der erste Teil dieser schwefelfreien Lösung in alkalisches Sulfit übergeführt wird zwecks Wiederverwendung in den Koch- und fakultativen Vorkochverfahren und der zweite Teil dieser schwefelfreien Lösung in schwefelfreies Hydroxid übergeführt wird zwecks Wiederverwendung in den Bleich-
- 55

verfahrensstufen.

24. Verfahren zur Herstellung von Zellstoff aus lignocellulosehaltigem Material mit Vorkoch-, Koch-, Austrags-, Wasch- und Bleichstufen, welches aufweist:

- 5       - mindestens eine Säure-, Dampf- und/oder Wasser-Vorhydrolyse-Stufe des lignocellulosehaltigen Materials vor dem Kochvorgang;
- Imprägnierung des lignocellulosehaltigen Materials mit einer alkalischen Lauge, die Alkali, Sulfid, Sulfid oder Sulfid/Sulfid mit oder ohne Redox-Katalysator enthält;
- 10       - die Zugabe niedrigkochender Lösungsmittel, gegebenenfalls zusammen mit Redox-Katalysator(en) zum lignocellulosehaltigen Material vor der Kochstufe;
- Kochen des lignocellulosehaltigen Materials nach den Vorkochstufen mit einer alkalischen wässrigen Kochlösung, die mindestens eine Sulfidverbindung, mindestens eine Sulfidverbindung, mindestens ein niedrigkochendes organisches Lösungsmittel, und einen Chinonverbindungs-Redox-Katalysator zur Bildung einer Kochlauge enthält, wobei das (die) niedrigkochende(n)
- 15       organische(n) Lösungsmittel etwa 2,5 bis 60% der Kochlösung bilden;
- Austrag der verbrauchten Kochlauge und des Zellstoffs, wobei die verbrauchte Kochlauge und der Zellstoff in eine Zellstoffkomponente und Schwarzlauge getrennt werden;
- Gewinnung des (der) niedrigkochenden organischen Lösungsmittel(s) aus der Schwarzlauge oder direkt aus der Kochprozeß-Vorrichtung und gegebenenfalls die Gewinnung des (der) niedrigkochenden Lösungsmittel(s) aus einer gleichzeitig laufenden Kraft-Zellstoff-Linie;
- 20       - Einschluß von Alkali-enthaltendem Abfluß oder Filtraten aus den Bleichschritten dieses Zellstoffs und/oder Einschluß von Alkali-enthaltendem Abfluß oder Filtraten aus gleichzeitig gebleichtem Sulfat-Zellstoff aus einer Zellstoffanlage mit mehreren Linien in ein Verdampfungs- und Rückgewinnungs-System;
- 25       - Eindampfen der Schwarzlauge mit oder ohne den Bleich-Abfluß zur Bildung einer konzentrierten Schwarzlauge;
- thermische Verbrennung der konzentrierten Schwarzlauge in einer reduzierenden Atmosphäre zur Bildung eines festen Rückstands;
- Auflösen des Rückstands zur Bildung von Alkalicarbonat- und Alkalisulfid-hältiger Lösung (Grünlauge);
- 30       - Teilen dieser Lösung in mindestens zwei Teile;
- Abtrennen von Schwefelverbindungen aus mindestens einem Teil der geteilten Lösung durch Verwendung eines Schwefel-Stripp-Verfahrens;
- 35       - Teilung der schwefelfreien Lösung in mindestens zwei Teile, Überführung des ersten Teils der schwefelfreien Lösung in alkalisches Sulfid zwecks Wiederverwendung in den Koch- und Vorkochverfahren, und Überführung des zweiten Teils der schwefelfreien Lösung in schwefelfreies Hydroxid zwecks Wiederverwendung in den Bleichverfahrensstufen.

40

45

50

55