(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) EP 0 672 207 B1

(12) # EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
06.11.1996 Patentblatt 1996/45

(21) Anmeldenummer: **94900624.1**

(22) Anmeldetag: **02.12.1993**

(51) Int Cl.[6]: **D21C 1/02**, D21C 3/02

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/AT93/00183

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 94/12719 (09.06.1994 Gazette 1994/13)

(54) **VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON VISKOSEZELLSTOFFEN**

VISCOSE PRODUCTION PROCESS

PROCEDE DE PRODUCTION DE VISCOSE

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE ES FR GB PT SE

(30) Priorität: **02.12.1992 AT 2382/92**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
20.09.1995 Patentblatt 1995/38

(73) Patentinhaber:
- **VOEST-ALPINE INDUSTRIEANLAGENBAU GMBH**
  4020 Linz (AT)
- **Lenzing Aktiengesellschaft**
  A-4860 Lenzing (AT)

(72) Erfinder:
- **WIZANI, Wolfgang**
  A-4407 Steyr/Gleink (AT)
- **KROTSCHECK, Andreas**
  A-4860 Lenzing (AT)
- **SCHUSTER, Johann**
  A-4860 Lenzing (AT)
- **LACKNER, Karl**
  a-4040 Linz (AT)

(74) Vertreter: **Weinzinger, Arnulf, Dipl.-Ing. et al**
Patentanwälte
Sonn, Pawloy, Weinzinger & Wolfram
Riemergasse 14
1010 Wien (AT)

(56) Entgegenhaltungen:
US-A- 2 694 631
US-A- 3 532 597
US-A- 3 832 279

- **DATABASE WPI Section Ch, Week 8814, Derwent Publications Ltd., London, GB; Class F09, AN 88-097086 & SU,A,1 331 924 (CELLULOSE PAPER IND RES) 23. August 1987**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

EP 0 672 207 B1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Viskosezellstoff nach einem Dampfvorhydrolyse-Sulfat(Kraft)-Verdrängungskochverfahren.

Viskosezellstoffe sind Zellstoffe, die zur Herstellung von Rayon, Cellophan, Carboxymethylcellulose, Nitrocellulose, Celluloseacetat, Textilfasern und speziellen Papieren eingesetzt werden. Die besonderen Merkmale der Viskosezellstoffe sind die hohe Reinheit und der hohe Gehalt an Alphacellulose.

Viskosezellstoffe haben einen hohen Gehalt an Alphacellulose, einen geringen Gehalt an Hemicellulose, Lignin, Asche und Extraktionsstoffen. Die Entfernung der Hemicellulose im Aufschlußprozeß ist besonders schwierig, da die Pentosane nahezu genauso widerstandsfähig gegenüber Alkali und Säuren sind wie die Cellulose selbst. Der Alphacellulosegehalt wird durch Auflösen des Zellstoffes in 18%iger NaOH bestimmt. Die Alphacellulose ist der Teil der Cellulose, der in 18%iger NaOH nicht lösbar ist. Als Betacellulose wird der Teil der Cellulose bezeichnet, der bei anschließender Verdünnung der 18%igen Lösung und Ansäuern ausfällt. Als Gammacellulose wird der Teil der in der 18%igen NaOH gelösten Substanzen bezeichnet, der bei Neutralisierung der Lösung nicht ausfällt. Als grobe Richtschnur kann gelten, daß die Alphacellulose die in der Pflanze normalerweise vorhandene Cellulose darstellt, während die Betacellulose ein Maß für die während des chemischen Aufschlusses abgebaute Cellulose und die Gammacellulose ein Maß für den restlichen Hemicellulosegehalt darstellt.

Je nach Endprodukt sind die Anforderungen an den Alphacellulosegehalt unterschiedlich. Für Rayon z.B. reicht ein Alphacellulosegehalt von 88-91 aus. Jedoch Viskosezellstoffe, die zu Celluloseacetat, Nitrocellullose oder anderen Derivaten verwendet werden sollen, müssen einen wesentlich höheren Alphagehalt haben, und zwar mindestens einen Alphagehalt von 94-98 und weniger als 1,5% Hemicellulose. Nitrocellulose für Sprengstoffzwecke werden in der Regel aus Baumwoll-Linters hergestellt, da hiefür ein Alphagehalt von über 98% und ein Hemicellulosegehalt von nahezu 0% erforderlich ist.

Im Gegensatz zu Papierzellstoffen, wo ein hoher Hemicellulosegehalt aus Festigkeitsgründen erwünscht ist, müssen bei Viskosezellstoffen die Hemicellulosen entfernt werden. Bei der Produktion von Rayon z.B. reagieren die Xylane mit CS_2 in der Xantonierungsreaktion, und zwar genauso schnell wie die Cellulose selbst, was zu einem erhöhten Verbrauch an CS_2 führt. Andere Hemicellulosen reagieren langsamer als die Cellulose und bedingen dann Schwierigkeiten bei der Filtration.

Viskosezellstoff wird weltweit gesehen vornehmlich nach dem Sulfitverfahren hergestellt. Bei einstufigen Verfahren kommt vornehmlich das saure Sulfitverfahren in Frage wegen seiner schnellen Hydrolyse der Hemicellulose sowie der recht guten Delignifizierungsrate. Es kommen allerdings auch in zwei- oder mehrstufigen Prozessen Bisulfit- und Neutralsulfitprozesse zur Anwendung.

Generell läßt sich zu den Sulfitaufschlußverfahren folgendes sagen: Sie werden grundsätzlich als Batch-Kochung, das heißt diskontinuierlich, durchgeführt. Die Kochtemperatur liegt bei sauren Sulfitverfahren im Bereich von 135°C, bei Bisulfitverfahren bei 160°C. Mit dem Aufheizen der Aufschlußlösung auf die optimale Kochtemperatur steigt der Druck des SO_2-Gases im Kocher, Überschuß-SO_2 wird zu gegebenem Zeitpunkt abgeblasen. Der Aufschluß benötigt eine Gesamtzeit von etwa 6-8 Stunden.

Die wesentlichen Parameter zur Bestimmung der Endproduktqualität und der Ausbeute sind die Sulfidität, der pH und die Temperatur. Auch die Art der Base hat einen Einfluß, insbesondere auf die Diffusionsrate der Aufschlußchemikalien in die Hackschnitzel. Der Abbau der Hemicellulosen, insbesondere der Xylane und Mannane, erfolgte vornehmlich durch saure Hydrolyse glukosidischer Bindungen. Die abgebauten Hemicellulosen werden mit der Aufschlußlösung vom Zellstoff entfernt. Die abgebauten Cellulosen (Betacellulosen) müssen durch eine anschließende alkalische Behandlung entfernt werden.

Die Cellulose in Viskosezellstoffen weist grundsätzlich einen niedrigeren DP auf als bei Papierzellstoff. Dies ist bedingt durch die für die Hemicellulosen-Entfernung erforderliche Acidität, wodurch auch die Cellulose hydrolytisch teilweise abgebaut wird. Dieser geringere DP hat zur Folge, daß Sulfitviskosezellstoffe für Anwendungsgebiete mit hohen Festigkeitsanforderungen wie z.B. "high tenacity rayon cord" nicht eingesetzt werden kann.

Einstufige Sulfitverfahren sind nicht in der Lage, gewisse Nadelhölzer wie z.B. Douglasie, Lärche und die meisten Kiefernarten wegen des hohen Gehaltes an Harzen aufzuschließen. Der Harzgehalt ist besonders im Kernholzbereich enthalten, daher kann ein Aufschluß von Sägeholzabfällen mit diesem Verfahren - da es sich hierbei meistens um Splintholz handelt - in einigen Fällen in Frage kommen. Aus diesem Grunde werden in der Praxis zwei- oder mehrstufige Verfahren angewendet. Die erste Stufe ist dabei in der Regel weniger sauer als die zweite. Dadurch wird das Lignin in der ersten Stufe sulfoniert, wodurch eine Rekondensierung des Lignins in der zweiten Stufe verhindert wird, in der vornehmlich die Hemicellulosen entfernt werden.

Der Sulfitaufschluß erfolgt mit verschiedenen Basen und zwar Kalzium, Natrium, Ammonium und Magnesium.

Das Kalziumsulfitverfahren ist im Aussterben, da die Chemikalienrückgewinnung Schwierigkeiten macht. Magnesiumsulfitprozesse sind für die Herstellung von Viskosezellstoff wegen der einfachen Chemikalienrückgewinnung verbreitet. In mehrstufigen Magnesiumsulfitaufschlußprozessen wird in der ersten Stufe ein saurer pH angewendet. Ansonsten sind die Aufschlußbedingungen im Magnesiumsulfitprozeß weitgehend iden-

tisch mit denen des bekannten Kalziumsulfitaufschlusses.

Mit dem Ammoniumsulfitaufschluß kann eine schnellere Durchdringung der Hackschnitzel mit den Kochchemikalien erreicht und dadurch in gewissen Fällen die Aufheizzeit im Vergleich zum Kalziumsulfitverfahren verkürzt werden, jedoch weist dieses Verfahren eine Reihe von schwerwiegenden Nachteilen auf, wie z.B. eine erhöhte Korrosion, erhöhte Schaumprobleme in der Sortierung wegen des entstehenden Stickstoffes sowie ein geringerer Weißegrad des Zellstoffes. Das in der Industrie verbreitetste Verfahren ist das Natriumsulfitaufschlußverfahren, das seit den 50er Jahren angewendet wird. Eines davon ist z.B. das Rauma-Repola-Verfahren, das in Finnland seit 1962 betrieben wird. Es stellt ein dreistufiges Verfahren dar und wird für Fichten- und Kiefernholz eingesetzt. Die erste Stufe ist eine Bisulfitstufe mit pH 3-4 für die Imprägnierung der Hackschnitzel. Die zweite Stufe entspricht weitgehend einem konventionellen Sulfitaufschluß, in der SO_2 zugegeben und die Viskosität des Zellstoffes bestimmt wird. Am Ende der zweiten Stufe wird SO_2 abgegast. In der dritten Stufe wird Natriumkarbonat zur Neutralisierung der Kochlauge zugegeben. Je nach Temperatur und pH-Bedingungen werden Viskosezellstoffe mit Alphacellulosegehalten von 89-95% hergestellt.

Der Domsjo-Prozeß, der seit 1960 in Betrieb ist, ist ein zweistufiger Prozeß, mit dem hohe Ausbeuten an Viskosezellstoff erreicht werden. In der ersten Stufe wird mit einem pH von 4,5 - 6 gearbeitet, die zweite Stufe entspricht einem normalen sauren Sulfitaufschluß. Der pH der zweiten Stufe wird durch Zusatz von SO_2-Wasser eingestellt. Mit pH 4,5 in der ersten Stufe werden Ausbeuten erreicht, die 2% über denen eines einstufigen Verfahrens bei entsprechend niedrigen Sortierverlusten liegen. Bei pH 6 kann zwar die Ausbeute um 4-5 %, und zwar auf 29-35% gesteigert werden, allerdings auf Kosten eines höheren Glucomannangehaltes. Entsprechend der höheren Ausbeute dieses Verfahrens liegt der Alphacellulosegehalt unter dem zuvor beschriebenen Verfahren; er beträgt beim einstufigen Verfahren 83-89% und beim zweistufigen Verfahren 85-90%. Höhere Alphacellulosegehalte mit einer entsprechenden Herabsetzung der Ausbeute können durch eine Nachbehandlung des Stoffes mit verdünntem Alkali bei erhöhter Temperatur oder mit konzentriertem Alkali bei Raumtemperatur mit einer anschließenden sauren Behandlung erhalten werden, um die restlichen anorganischen Substanzen zu entfernen.

Das Sulfat(Kraft)Aufschlußverfahren ist in seiner üblichen einstufigen Ausführung für die Herstellung von Viskosezellstoff nicht geeignet. Lediglich 84-86% Alphacellulose sind mit dieser Ausführungsform erreichbar. Auch verlängerte Kochzeit oder erhöhte Kochtemperaturen führen nicht zum Ziel. Diese bedingen lediglich einen verschärften Abbau der Cellulose, bedingt durch alkalische Hydrolyse der glucosidischen Bindungen in Verbindung mit der sogenannten "peeling off reaction". Verbunden mit einer sauren Vorbehandlung - der sogenannten Vorhydrolyse - können mit diesem alkalischen Aufschlußverfahren aus allen für die Zellstoffherstellung üblichen Rohstoffen hochwertige Viskosezellstoffe hergestellt werden. Eine Reihe von Viskosezellstoffwerken arbeiten nach diesem Verfahren, wobei als Vorbehandlung ausschließlich Wasservorhydrolyse mit oder ohne Zusatz von Fremdsäure angewendet wird.

Die Acidität verbunden mit der Reaktionstemperatur sind die ausschlaggebenden Faktoren dieser Vorbehandlung. Der Zusatz von Mineralsäure reduziert die Zeit oder die für die Hydrolyse erforderliche Temperatur. Bei der Behandlung von Lignocellulosen mit wässerigen Medien entstehen aus den Acetylgruppen der Hemicellulosen organische Säuren, insbesondere Essigsäure, wodurch der pH ohne Zufügung von Säuren auf einen pH-Wert von etwa 3-4 sinkt. Bei xylanreichen Lignocellulosen, wie z.B. Laubhölzern, kann der pH aufgrund des hohen Gehaltes der Acetylgruppen weiter absinken. Der Zusatz von Mineralsäuren, insbesondere von Salzsäure, beschleunigt zwar die Hydrolysereaktion, hat aber gravierende Nachteile, insbesondere in Hinsicht auf Korrosion und Prozeßkosten. Die Reaktionsbedingungen in der Vorhydrolyse beeinflussen die Ausbeute und die Qualität des Viskosezellstoffes und sie beeinflussen die Delignifizierung sowie die Entfernung weiterer Hemicellulosen, wenn Rekondensierung von Ligninen sowie von kondensierbaren Reaktionsprodukten der Hemicelullosenhydrolyse erfolgt. Dies tritt bei besonders scharfen Hydrolysebedingungen in der Vorhydrolyse auf und bei Rohstoffen mit hohem Ligningehalt wie z.B. Nadelhölzern.

Wasservorhydrolyse-Sulfatviskosezellstoffe von Nadelhölzern können bereits vor der Bleiche Alphacellulosegehalte von 95-96% erreichen, wobei allerdings immer noch ca. 3% Lignin und 2-3% Xylene enthalten sind. Laubhölzer enthalten in der Regel mehr als 95% Alphacellulose, 1% Lignin und 3-4% Xylane. Die Xylane werden in der Regel durch eine Nachbehandlung mit kaltem Alkali während der Bleiche erreicht. Dies ist allerdings ein kostenaufwendiger Verfahrensschritt.

Das Vorhydrolyse-Sulfatverfahren kann alle gängigen Rohstoffe der Zellstoffherstellung aufschließen, erreicht wesentlich höhere Alphacellulosegehalte, eine wesentlich gleichmäßigere Molekulargewichtsverteilung dieser Cellulose sowie höhere DP-Werte. Nachteilig im Vergleich zu Sulfitverfahren ist jedoch die geringere Ausbeute, die in der Regel nur 28-30% vor der Bleiche beträgt.

Einige Verfahren, die aufgrund gewisser Nachteile keine industrielle Bedeutung haben, sind nachfolgend kurz erwähnt:

Der Sivola-Prozeß stellt im wesentlichen einen sauren Sulfitaufschluß dar, gefolgt durch eine Nachreinigung mit heißem Natriumkarbonat. Für Zellstoffe mit einem Alphacellulosegehalt und einer Reinheit vergleichbar mit dem des Vorhydrolyse-Sulfataufschlusses sind

folgende Bedingungen erforderlich: 170°C, 1-3 Stunden Aufschlußzeit, im alkalischen Schritt mit Natriumkarbonat bei einer Chemikaliendosierung von 150-200 kg/t, um einen pH von 9-9,5 aufrecht zu erhalten, zudem muß während der Natriumkarbonatkochung 0,5-1% SO_2 im Zellstoff verbleiben, um eine ausreichende Bleichbarkeit des Stoffes zu erreichen. Die erste Stufe wird bei 125-135°C mit einer Behandlungszeit von 3 Stunden oder mehr durchgeführt.

Die Vorhydrolyse Soda-Anthrachinon-Kochung ist zwar länger bekannt als die Sulfatkochung, konnte sich jedoch aus verschiedenen Kosten- und Qualitätsgründen nicht durchsetzen. Die Ausbeute ist gering, der Restgehalt an Lignin ist relativ hoch, die Reinheit gering und der DP der Alphacellulose niedrig. In der nachgeschalteten Bleiche zur Entfernung von Restmengen an Lignin und Hemicellulosen ist 1,7 mal mehr Bleichchemikalien, als Chlor gerechnet, erforderlich als im Vorhydrolysesulfatverfahren. Ein weiterer wirtschaftlicher Nachteil besteht in dem Zusatz von 0,5% Anthrachinon. Diese Chemikalie verursacht erhebliche zusätzliche Kosten.

In Entwicklung befinden sich Organosolv-Prozesse zur Herstellung von Viskosezellstoff. Dieses bisher nur im Labor untersuchte Verfahren konnte bisher keine wesentlichen Vorteile hinsichtlich Alphacellulosegehalt und Delignifizierungsgrad und insbesondere in Anbetracht der Wirtschaftlichkeit, die durch die Rückgewinnungsnotwendigkeit des organischen Lösungsmittels ausschlaggebend beeinflußt wird, gegenüber den bisher üblichen Sulfit- und Sulfatverfahren nachweisen.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß die bekannten Verfahren zur Herstellung von Viskosezellstoff unterschiedliche aber gravierende Nachteile haben. Die Vorhydrolyse-Sulfatverfahren können alle gängigen Lignocellulosen aufschließen, ergeben hochreinen Zellstoff mit einem hohen Alphacellulosegehalt, der eine große Gleichmäßigkeit im Molekulargewicht und einen hohen DP aufweist, haben jedoch gegenüber den Sulfitverfahren den Nachteil einer geringen Ausbeute (28-30% im Vergleich zu 30-35%). Die Herstellkosten von Viskosezellstoff werden im wesentlichen bestimmt durch die Rohstoffkosten und den Energieverbrauch. Ein weiterer die Zukunft bestimmender Faktor ist die Umweltverträglichkeit. In verschiedenen Regionen gibt es bereits strenge Vorschriften hinsichtlich Abwasserwerten, z.B. AOX, BOD, COD. Während noch vor einigen Jahren 6 kg AOX pro Tonne Zellstoff durchaus akzeptabel waren, muß davon ausgegangen werden, daß in absehbarer Zukunft diese Werte im Bereich von 0,5 kg oder gar bei Null liegen müssen. Das gleiche gilt für Luftreinhaltebestimmungen. Jegliche Verunreinigung, d.h. nicht Alphacellulose im Ausgangsstoff für die nachfolgende Derivatisierung zur Herstellung von Faserstoffen, hat einen wesentlichen Einfluß auf Chemikalienverbrauch, Abwasser und Luftverunreinigungen.

Über die Vorhydrolyse mit Dampf und anschließender Kochung zur Herstellung von Viskosezellstoff gibt es eine Reihe wissenschaftlicher Untersuchungen, so z.B. I.H. Parekh, S.K. Sodani und S.K. Roy Monlik "Dissolving grade pulps from Eucalyptus (tereticornis) hybride". Dabei werden die entstehenden Hydrolyseprodukte in verschiedener Weise abgetrennt, um diese einer Verwertung zuzuführen und ihren nachgewiesenen schädlichen Einfluß auf die Qualität des Zellstoffes bei nachfolgender Kochung zu reduzieren. Aufgrund dieser Schwierigkeiten, die ausführlich in der Arbeit von H. Sixta, G. Schild und Th. Baldinger in "Das Papier", Heft 9/92, S. 527-541, über "Die Wasservorhydrolyse von Buchenholz" zusammengefaßt sind, wird dieses mögliche Verfahren der Vorhydrolyse für die Zellstoffherstellung technisch nicht angewendet.

Verfahrensverbesserungen oder neue Verfahren zur Herstellung von Viskosezellstoff müssen sich daher auf Qualitätsstandard, mindestens entsprechend Wasservorhydrolyse Kraftzellstoff bei Erhöhung der Ausbeute und Herabsetzung des Energie- und Chemikalienverbrauches, verbunden mit einer Umweltentlastung abwasser- und abgasseitig konzentrieren.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabenstellung zugrunde, ein energiesparendes Verfahren zur Herstellung von Viskosezellstoff aus den für die Papierzellstoffherstellung üblichen Lignocellulosen zu entwikkeln, der bereits am Kocheraustritt einen hohen Alpha-Cellulose- und niedrigen Ligningehalt verbunden mit hohen Viskositäts- und Ausbeutewerten aufweist und dessen anschließende Weiterverarbeitung in Wäsche, Sortierung und Bleiche einen geringeren technischen Aufwand und weniger Bleichchemikalien erfordert, wodurch das Verfahren wesentliche Produktqualitäts- und Kostenvorteile gegenüber herkömmlichen Verfahren zur Viskosezellstoffherstellung aufweist.

Entsprechend dieser Aufgabenstellung scheidet die Anwendung eines Sulfitverfahrens aus. Sulfitverfahren können, wie weiter oben ausgeführt, nur bestimmte Lignocellulosen aufschließen, z.B. nicht gängige Holzarten wie Kiefern, ergeben wegen der erforderlichen erhöhten Kochtemperatur und Acidität niedrigere Celluloseviskosität, der α-Cellulosegehalt erreicht nach einer zweistufigen Kochung nicht mehr als 85-90% und nach einer Bleiche erst 95-96%, die Ausbeute beträgt nur 29-35% und das Endprodukt hat eine beschränkte Anwendung, es ist z.B. für "high tenacity rayon cord" nicht geeignet.

Die bekannten Wasservorhydrolyse-Sulfatverfahren haben neben einer immer noch recht geringen Ausbeute von 28-30%, hohem Energieaufwand in Vorhydrolyse und Kochung und hohem Chemikalienverbrauch in der Bleiche wegen geringem Delignifizierungsgrad schwerwiegende Nachteile, die von der Wasser-Vorhydrolyse bedingt werden. In der im September 1992 erschienenen Arbeit von H. Sixta et al. von dem Viskosezellstoffhersteller LENZING AG heißt es zu diesem Problem:

"Die Vorhydrolyse ist durch das Auftreten schwer beherrschbarer Nebenreaktionen begrenzt. Neben den

erwünschten hydrolytischen Fragmentierungsreaktionen treten Folgereaktionen auf, die, in Abhängigkeit von Temperatur und Zeit, das Prozeßverhalten in der Vorhydrolyse und die nachfolgenden Delignifizierungsreaktionen in Aufschluß und Bleiche nachhaltig beeinträchtigen können. Die wichtigste Nebenreaktion, die Dehydratation der Pentosen zu Furfural, ist Ausgangspunkt der unerwünschten inter- und intramolekularen Kondensationsreaktionen. Dabei entstehen harzartige Verbindungen, die mit Fortdauer der Reaktion aus der wässerigen Phase ausscheiden und sich an allen vorhandenen Oberflächen ablagern können. Die Ablagerung dieser Stoffe auf die Hackschnitzel beeinträchtigt den diffusionskontrollierten Stoffaustausch. Dies führt zu vermehrten Harzablagerungen an der Phasengrenzschicht mit der Konsequenz erschwerter Delignifizierungsreaktionen in Aufschluß und Bleiche und einer möglichen Verringerung von Ausbeute, Veredelungsgrad und Reinheit der erzeugten Zellstoffe. Große Probleme verursachen diese Harzablagerungen durch Verklebungen und Verstopfungen im laufenden Betrieb."

Die Dampfvorhydrolyse wird für die großtechnische Zellstoffherstellung nicht eingesetzt, da diese neben ähnlichen Verkrustungs- und Verstopfungsproblemen zu schlechter Produktqualität führt. Sixta et al. schreiben hiezu in der zuvor zitierten Publikation:

"Um die hohen Energiekosten, die bei der Eindampfung der Vorhydrolysate anfallen, zu reduzieren, hat es nicht an Versuchen gefehlt, das Flottenverhältnis bis hin zur reinen Dampf-Vorhydrolyse (Flottenverhältnis 1 : 1 bis 1,5 : 1) zu reduzieren. Dieser technologisch sehr einfache und elegante Prozeß wirkt sich aber leider sehr negativ auf die Zellstoffqualität aus. Die Untersuchungen von Havranek und Gajdos (speziell mit Buche und Fichte) zeigten, daß eine Dampfvorhydrolyse als eindeutige Ursache für höhere Kappawerte, schlechtere Bleichbarkeit, niedrigere Alkaliresistenz und Reaktivität von Zellstoffen gilt. Eigene Untersuchungen bestätigen den negativen Einfluß der DampfVorhydrolyse auf die Zellstoffherstellung."

Die Ablagerung harzartiger Stoffe auf allen verfügbaren Oberflächen, die große Probleme durch Verklebungen und Verstopfungen im laufenden Betrieb verursachen und Reinigungsoperationen mit Produktionsunterbrechungen zur Folge haben, sind auch aus der Furfuralerzeugung durch Behandlung von Lignocellulose mit Dampf bekannt. Auch hier wird die schlechte Qualität der Cellulose nach der Dampfbehandlung im sauren Milieu bestätigt. Der Rückstand der Furfuralerzeugung (60-70% des eingesetzten Rohstoffes, bestehend im wesentlichen aus Cellulose und Lignin) wird verbrannt oder auf Deponien gefahren.

Aufgabe der Erfindung ist daher auch die mit den unerwünschten Nebenprodukten verbundenen Probleme sowie die gravierenden Nachteile der Dampfvorhydrolyse auf die Endproduktqualität zu überwinden und die energetischen und verfahrenstechnischen Vorteile dieser Verfahrensstufe mit einer energie- und bleichchemikaliensparenden, verlängerten Verdrängungskochung zu verbinden.

Nicht zielführend war die naheliegende Entfernung der störenden Reaktionsprodukte durch z.B. Dampf- oder Wasserwäsche. Rekondensierung und Ablagerungen konnten dadurch z.B. nicht vermieden werden; außerdem führt dieser Zwischenschritt zu einem großen Energieverlust.

Überraschenderweise konnte gefunden werden, was von einem Fachmann auf diesem Gebiet und aufgrund der umfangreichen Forschungs- und Betriebsergebnisse nicht erwartet werden konnte, daß die oben geschilderten vielschichtigen Probleme dadurch gelöst und mit den Vorteilen einer verlängerten Verdrängungskochung verbunden werden können, daß die Reaktionsprodukte der Vorhydrolyse nicht abgetrennt werden, sondern daß die Vorhydrolyse durch Vollpumpen des Kochers mit heißer Schwarzlange (HSL) einer vorangegangen Kochung und Weißlange (WL) beendet und anschließend eine Sulfat-Verdrängungstechnologie, verbunden mit erweiterer Kochung ("extended delignification") unter besonderen Bedingungen durchgeführt wird.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist demnach ein Verfahren zur Herstellung von Viskosezellstoff aus Lignocellulosen nach einem Dampfvorhydrolyse-Sulfat(Kraft)-Verdrängungskochverfahren, das dadurch gekennzeichnet ist, daß nach der Vorhydrolyse mit Sattdampf der Kocher mit heißer Schwarzlauge (HSL) einer vorangegangenen Kochung sowie gegebenenfalls unter Zusatz von frischer Weißlauge (WL) befüllt und dabei die Hydrolyseprodukte neutralisiert werden, wodurch im Kocher Neutralisationslauge (NL) entsteht, daß die in der Kochung für die Delignifizierung erforderliche Alkalimenge in Form frischer Weißlauge (WL) zugeführt wird, wobei gegebenenfalls eine Teilmenge der NL verdrängt wird, daß die Kochung mit oder ohne Temperaturgradient erfolgt und daß die Kochung durch Verdrängen der Kochlauge (HSL) mit alkalischem Waschfiltrat (WF) beendet wird, wodurch das alkalilösliche Lignin des aufgeschlossenen Fasermaterials herausgewaschen und der Zellstoff für den Austrag aus dem Kocher abgekühlt wird.

Eine bevorzugte Ausführungsform des Verfahrens in Form eines diskontinuierlichen Verfahrensablaufes ist in der Fig. 1 dargestellt. Genauso ist jedoch auch - mit Ausnahme der Vorhydrolyse - ein kontinuierlicher Verfahrensablauf möglich bzw. denkbar. Im Falle eines diskontinuierlichen Verfahrensablaufes ist das Verfahren in neun Schritte aufgeteilt. Die Dampfvorhydrolyse und die Kochung der Hackschnitzel erfolgen in ein- und demselben Kocher (KO). Für die Laugen zur Neutralisation der Hydrolyseprodukte der Dampfvorhydrolyse und zur anschließenden Kochung sind mindestens vier Behälter erforderlich, und zwar für die heiße Weißlauge (HWL) zur Einstellung der erforderlichen Alkalität der Laugen zur Neutralisation und Kochung, für die heiße Schwarzlauge (HSL) aus abgeschlossenen Kochun-

gen, für die Neutralisationslauge (NL), die durch Aufnahme der Hydrolyseprodukte der Dampfvorhydrolyse aus HSL entsteht und direkt aus dem NL-Behälter nach Wärmerückgewinnung zur Eindampfanlage (EDA) und anschliessend zum Laugenkessel zur Chemikalienrückgewinnung und Energieerzeugung geführt wird und für das alkalische Waschfiltrat (WF) aus der Braunstoffwäsche, mit dem zur Beendigung der Kochung die HSL aus dem Kocher verdrängt und die Kochguttemperatur auf unter 100°C abgekühlt wird. Die am Ende der Verdrängung der HSL mit WF anfallende warme Schwarzlauge (WSL) wird in einen eigenen Tank zur Wärmerückgewinnung und anschließenden Weiterleitung zur EDA geführt.

Im einzelnen laufen die Verfahrensschritte dieser bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wie folgt ab:

1. Hackschnitzelfüllung:

Die Hackschnitzel üblicher Größe und Qualität werden entsprechend in der Zellstofferzeugung üblicher Technologien z.B. mit einem Svenson steam packer in den diskontinuierlich arbeitenden Kocher (batch-Kocher) üblicher Bauart gefüllt. Dazu wird Dampf eingesetzt, der im Rahmen der Energierückgewinnung aus Kochlauge (HSL) erzeugt wird.

2. Vorhydrolyse:

Hackschnitzel und Kocher werden auf die gewünschte Vorhydrolysetemperatur von 130-200°C, vorzugsweise 130-190°C, bevorzugt 155-175°C, aufgeheizt. Dazu wird Frischdampf aus der Energierückgewinnung und Entspannungsdampf aus dem Druckbehälter der NL verwendet, deren Temperatur nur geringfügig unter der der Vorhydrolyse liegt. Die Aufheizdauer beträgt je nach Rohstoffeingangsfeuchte, Rohstoffeingangstemperatur, Hydrolysetemperatur und eingesetztem Dampf 30 bis 120 min. Die Vorhydrolyse selbst erfolgt mit Sattdampf und dauert je nach Rohstoff, Endproduktqualität und Vorhydrolysetemperatur 15 bis 60 min.

Vorzugsweise wird das Vorhydrolysat während der Dampfvorhydrolyse über eine externe Leitung vom Boden des Kochers umgepumpt.

3. Kocherfüllung mit HSL und HWL:

Zur Beendigung der Vorhydrolyse und zur Neutralisation der Hydrolyseprodukte wird HSL einer vorangegangenen Kochung mit dem erforderlichen Überdruck, gegebenenfalls unter Beimischung von heißer Weißlauge (HWL) in den Kocher gepumpt. Der Kocher wird mit Lauge hydraulisch vollkommen gefüllt. Die für die Neutralisation gewünschten Bedingungen, d.h. Temperatur und pH können durch entsprechende Bedingungen der HSL und HWL vor Kochereintritt eingestellt werden. Das Füllen eines Kochers nimmt je nach Kochergröße und Pumpgeschwindigkeiten 5 bis 30 min in Anspruch.

Das Füllen des Kochers erfolgt in der Regel ohne Abtrennung der während der Vorhydrolyse entstandenen gasförmigen und wasserdampfflüchtigen Reaktionsprodukte. Eine Abtrennung z.B. zur Gewinnung von Produkten wie Furfural, Essigsäure und Methanol nach Prozessen des Standes der industriellen Technik ist ohne Beeinträchtigung der anschließenden Verfahrensschritte zur Herstellung von Viskosezellstoff nach der vorliegenden Erfindung und ohne Beeinträchtigung der Endproduktqualität möglich, ist jedoch mit den Problemen wie z.B. Verkrustungen und Verstopfungen behaftet, wie dies aus der Literatur über Dampfvorhydrolyse und aus der industriellen Furfuralherstellung mit und ohne Zusatz von Mineralsäure bei der Hydrolysebehandlung von Lignocellulosen mit Dampf bekannt ist.

4. Neutralisation:

Zur gleichmäßigen und vollständigen Neutralisation aller sauren Reaktionsprodukte der Vorhydrolyse wird die Lauge im Kocher über eine extern angeordnete Pumpen-Wärmetauschereinheit über die oberen und unteren Kochersiebe umgepumpt. Über den Wärmetauscher kann zusätzlich eine Temperatureinstellung erfolgen.

Der pH der Neutralisation soll größer als 9 sein, bevorzugt im Bereich um 11. Sobald die gewünschten Neutralisationsbedingungen hinsichtlich pH und Temperatur erreicht sind, erfolgt der nächste Prozeßschritt. In der Regel erfordert die Einstellung der Neutralisationsendbedingungen 5 bis 20 min.

5. Verdrängen NL mit HWL:

Zur Entfernung einer Teilmenge der neutralisierten Hydrolyseprodukte der Vorhydrolyse und zur Einstellung der Kochbedingungen hinsichtlich Aktivalkali und gegebenenfalls Temperatur wird eine Teilmenge der NL durch HWL verdrängt. Die HWL kann dem Kocher von oben oder unten zugeführt werden. Bei der bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens der vorliegenden Erfindung erfolgt die Verdrängung von oben nach unten. Bei dieser Verdrängungsrichtung ergibt sich eine gleichmäßigere Prozeßführung und bessere Energiewirtschaft, da aufgrund der geringeren Dichte der HWL im Vergleich zu der NL eine geringere Durchmischung der HWL mit der NL erfolgt als bei einer Verdrängung von unten nach oben. Dieser Effekt ist in den Fällen noch stärker, wenn die HWL eine höhere Temperatur als die NL aufweist.

Die Größe der NL-Teilmenge, die verdrängt und über den NL-Behälter als Zwischenlager und über Wärmeaustauscher zur Übertragung von Wärme auf Prozeßlaugen, insbesondere WL, bzw. zur Heißwassererzeugung zur Eindampfanlage (EDA) mit anschließender Verbrennung im Laugenrückgewinnungskessel geführt wird, hängt von Rohstoff,

Endprodukt und der Einstellung in der Neutralisation ab. Die verdrängte Menge kann von Null bis 100% reichen. Bei keinerlei Verdrängung wird die Neutralisation mit der Einstellung der Bedingungen für die Aufheizung und Kochung durch entsprechende Mengen- und Temperatureinstellung der zugeführten HSL und HWL im Prozeßschritt 3 verbunden. Der Verzicht aud die Verdrängung von NL wird nur bei Rohstoffen mit geringem Hemicellulose- und Extraktstoffgehalt wie z.B. Linters oder Flachs in Frage kommen. In der Regel wird ein Drittel bis zwei Drittel der NL verdrängt. Bei hohem Hemicellulosen- und Extraktstoffgehalt sowie extremen Anforderungen an die Reinheit des Endproduktes kann es vorteilhaft sein, die Gesamtmenge der NL zu ersetzen. Bei der Verdrängung großer NL-Teilmengen kann es vorteilhaft sein, eine kombinierte Zuführung von HWL und HSL anzuwenden, um die für die Kochung erforderliche Aktivalkalimenge im Kocher einzustellen.

6. Aufheizung:

Die Aufheizung auf die gewünschte Kochtemperatur erfolgt durch Umpumpen der Lauge über die extern installierte Pumpen-Wärmetauschereinheit, wobei die Wärme aus HSL oder NL einer vorangegangen Kochung oder aus Frischdampf übertragen wird. Die Dauer der Aufheizung kann sehr unterschiedlich sein. Sie kann Null betragen, wenn in der Neutralisation (Prozeßschritt 4) oder bei der Verdrängung NL mit HSL (+HWL) alle Parameter für den Beginn der Kochung eingestellt werden. Die Aufheizung kann im anderen Extrem mit der Kochzeit zusammenfallen, wenn nach Neutralisation und gegebenenfalls Verdrängen von NL-Teilmengen die Kochanfangsbedingungen eingestellt sind und die Kochung mit einem steigenden Temperaturgradienten gefahren wird, bei dem die Kochung mit Erreichen der Maximaltemperatur beendet wird.

7. Kochung:

Während der Kochung wird die Kochlauge über die extern installierte Pumpen-Wärmetauschereinheit umgepumpt, wobei die erforderliche Wärme dem Wärmetauscher über Frischdampf zugeführt wird. Die Kochtemperaturen liegen im Bereich von 140-185°C, bei üblichen Holzarten und Endprodukten in der Regel zwischen 150 und 170°C. Je nach Art der Aufheizung und Prozeßführung kann die Kochzeit einige Minuten bis zu 3 Stunden dauern.

8. Verdrängen der HSL mit Waschfiltrat (WF):

Die Kochung wird durch Verdrängen der Kochlauge (HSL) mit kaltem alkalischen Waschfiltrat aus der Braunstoffwäsche beendet, wobei der aufgeschlossene Stoff auf unter 100°C abgekühlt und durch den alkalischen Waschvorgang von noch anhaftendem Lignin und anderen unerwünschten löslichen Produkten befreit wird.

Die Zuführung des WF kann von oben oder unten erfolgen. Bevorzugt nach dem Verfahren der vorliegenden Erfindung wird die Verdrängung von oben. Wegen des Unterschiedes in der Dichte zwischen der Kochlauge (HSL) und WF sind die unter Prozeßschritt 5 angeführten Vorteile besonders ausgeprägt.

Die Verdrängung der HSL erfolgt in den HSL-Behälter, so lange, bis die Temperatur und damit auch der Trockensubstanzgehalt der verdrängten Lauge durch Durchmischung mit WF abfällt. Diese aus dem Kocher austretende Lauge wird wegen ihrer niedrigeren Temperatur warme Schwarzlauge (WSL) genannt.

9. Verdrängen der warmen Schwarzlauge (WSL) mit WF:

Die Verdrängung der Kochlauge HSL mit WF erfolgt ohne Unterbrechung. Die verdrängte Lauge wird, so lange HSL-Volumen für die nächste Kochung benötigt wird und die Temperatur der verdrängten Lauge der Kochlaugentemperatur entspricht, in den HSL-Behälter geleitet. Dann wird auf Zuführung in den NL- bzw. WSL-Behälter geschaltet. Die WSL wird nach Wärmeaustausch der EDA und Laugenrückgewinnung zugeführt.

Die Verdrängung wird beendet, wenn das Kochergut eine Temperatur von knapp unter 100°C erreicht hat. In der Regel erfordert die Verdrängung der Prozeßstufen 7 und 8 etwa das 1,2-fache Volumen der im Kocher befindlichen Flüssigkeitsmenge.

10. Kocherentleerung:

Die Entleerung des Kochers erfolgt nach dem in der Zellstofferzeugung praktizierten Kalt-Blasverfahren (cold blow). Dabei wird der Stoff mit Waschfiltrat auf eine Konsistenz von ca. 5% verdünnt und entweder durch Anwendung von Druck mittels Dampf oder Luft ausgeblasen oder über eine Pumpe ausgetragen. Für das erfindungsgemäße Verfahren wird das faserschonende Verfahren des Auspumpens bevorzugt.

Mit dem Verfahren der vorliegenden Erfindung werden im Vergleich zu dem bisher bekannten besten Stand der Technik - mehrstufige Sulfitverfahren und Wasservorhydrolyse-Sulfatverfahren - folgende wesentliche Vorteile erzielt:

- α-Cellulosegehalte wesentlich höher als bei Sulfitverfahren und gleich oder besser als bei Sulfatverfahren.
- Reinheit des Zellstoffes wesentlich höher als bei Sulfitverfahren und gleich oder besser als bei Sulfatverfahren.
- Festigkeiten und Viskosität des Zellstoffes ganz wesentlich höher als bei Sulfitverfahren

und bei gleichem α-Cellulosegehalt und gleicher Reinheit höher als bei Sulfatverfahren.

- Ausbeute an Endprodukt der Kochung (vor Weiterbehandlung wie z.B. Bleiche) und Ausbeute an α-Cellulose gleich oder höher als bei Sulfatverfahren.
- Ausbeute an Endprodukt nach Weiterbehandlung bei gleichem α-Cellulosegehalt ganz wesentlich höher als beim Sulfitverfahren.
- Anteil an α-Cellulose im Endprodukt der Kochung (vor Weiterbehandlung wie z.B. Bleiche) gleich oder höher als beim Sulfatverfahren und ganz wesentlich höher als beim Sulfitverfahren.
- Die Dampfvorhydrolyse kombiniert mit der Verdrängungstechnologie der Sulfatkochung ermöglicht eine Dampfeinsparung über den gesamten Kochprozeß einschließlich Nebenanlagen wie die Chemikalienrückgewinnung im Vergleich zu den Wasservorhydrolyse-Sulfatverfahren von ca. 50-60%, d.h. bezogen auf die gleiche Menge gewaschenen Zellstoff, gleichen α-Cellulosegehalt (ca. 96%) werden für das Verfahren entsprechend der vorliegenden Erfindung nur 40-50% der Energie benötigt, die bisher bei konventionellen Sulfatverfahren eingesetzt wird. .

Die vorliegende Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele 1 und 2 (siehe Fig. 2 und 3) erläutert.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Viskosezellstoff aus Lignocellulosen nach einem Dampfvorhydrolyse-Sulfat(Kraft)-Verdrängungskochverfahren, dadurch gekennzeichnet, daß nach der Vorhydrolyse mit Sattdampf der Kocher mit heißer Schwarzlauge (HSL) einer vorangegangenen Kochung sowie gegebenenfalls unter Zusatz von frischer Weißlauge (WL) befüllt wird und dabei die Hydrolyseprodukte neutralisiert werden, wodurch im Kocher Neutralisationslauge (NL) entsteht, daß die in der Kochung für die Delignifizierung erforderliche Alkalimenge in Form frischer Weißlauge (WL) zugeführt wird, wobei gegebenenfalls eine Teilmenge der NL verdrängt wird, daß die Kochung mit oder ohne Temperaturgradient erfolgt und daß die Kochung durch Verdrängen der Kochlauge (HSL) mit alkalischem Waschfiltrat (WF) beendet wird, wodurch das alkalilösliche Lignin des aufgeschlossenen Fasermaterials herausgewaschen und der Zellstoff für den Austrag aus dem Kocher abgekühlt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Vorhydrolysat während der Dampfvorhydrolyse über eine externe Leitung vom Boden des Kochers umgepumpt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1-2, dadurch gekennzeichnet, daß nach der für den jeweiligen Rohstoff und das gewünschte Endprodukt optimalen Dampfvorhydrolyse die HSL einer vorangegangenen Kochung mit einer Temperatur in den Kocher gefüllt wird, welche die Temperatur der Vorhydrolyse, die z.B. 130°C bis 200°C beträgt, um bis zu 50°C über- oder unterschreitet.

4. Verfahren nach Anspruch 1-3, dadurch gekennzeichnet, daß die HSL gegebenenfalls durch Zusatz von frischem Alkali (WL) so eingestellt wird, daß nach vollständiger Füllung des Kochers ein pH-Wert von größer 9, vorzugsweise von 10-12, erreicht wird.

5. Verfahren nach Anspruch 1-4, dadurch gekennzeichnet, daß die pH- und Temperatureinstellung der NL durch Zumischung von WL entsprechender Temperatur und Alkalität zur HSL und/oder Temperaturanpassung der HSL vor Einführung in den Kocher erfolgt.

6. Verfahren nach Anspruch 1-5, dadurch gekennzeichnet, daß die HSL am Kopf des Kochers zugeführt wird.

7. Verfahren nach Anspruch 1-5, dadurch gekennzeichnet, daß die HSL von unten dem Kocher zugeführt wird.

8. Verfahren nach Anspruch 1-7, dadurch gekennzeichnet, daß die für den Beginn der Aufheizung bzw. Kochung erforderliche Temperaturerhöhung und das Aktivalkali durch Verdrängen eines Teiles oder der Gesamtmenge der NL durch WL, gegebenenfalls in Kombination mit HSL, erfolgt.

9. Verfahren nach Anspruch 1-8, dadurch gekennzeichnet, daß die Verdrängung der NL durch WL, gegebenenfalls in Kombination mit HSL, von oben nach unten erfolgt.

10. Verfahren nach Anspruch 1-8, dadurch gekennzeichnet, daß die Verdrängung der NL durch WL, gegebenenfalls in Kombination mit HSL, von unten nach oben erfolgt.

11. Verfahren nach Anspruch 1-10, dadurch gekennzeichnet, daß die Kochung mit einer Aktivalkalimenge von 18-28% als NaOH bezogen auf atro Lignocellulose, mit einer Temperatur von 140-185°C und Kochzeiten von 40 bis 180 Minuten einschließlich Aufheizzeit erfolgt.

12. Verfahren nach Anspruch 1-11, dadurch gekennzeichnet, daß die Kochung mit einem mit der Kochzeit steigenden Temperaturgradienten gefahren

wird, wobei je nach Rohstoff und Endprodukt der Temperaturanstieg linear mit der Kochzeit oder zu Beginn der Kochung weniger stark als gegen Ende eingestellt oder nach einer anfänglichen Temperatursteigerung mit konstanter Temperatur bis zum Ende gekocht wird.

13. Verfahren nach Anspruch 1-12, dadurch gekennzeichnet, daß die Kochung durch Verdrängen der HSL mit WF einer solchen Alkalität und Temperatur beendet wird, daß die alkalilöslichen Lignine des aufgeschlossenen Fasermaterials nicht rückkondensieren und die Temperatur zur faserschonenden Kocherentleerung auf unter 100°C abgekühlt wird.

14. Verfahren nach Anspruch 1-13, dadurch gekennzeichnet, daß die Verdrängung der HSL mit WF von oben nach unten erfolgt.

15. Verfahren nach Anspruch 1-13, dadurch gekennzeichnet, daß die Verdrängung der HSL mit WF von unten nach oben erfolgt.

Claims

1. A process for producing viscose pulp from lignocelluloses according to a steam prehydrolysis sulfate (Kraft) displacement digestion process, characterized in that, after prehydrolysis with saturated steam, the digester is filled with hot black liquor (HSL) of a preceding digestion as well as, if desired, with the addition of fresh white liquor (WL) and the hydrolysis products are neutralized thereby, neutralization liquor (NL) thus being formed in the digester, that the amount of alkali required in digestion for delignification is supplied in the form of fresh white liquor (WL), thus, if desired, displacing a partial amount of NL, that the digestion takes place with or without temperature gradient, and that the digestion is completed by displacement of the digestion liquor (HSL) with alkaline washing filtrate (WF), thus washing the alkali-soluble lignin out of the digested fiber material and cooling the pulp for being discharged from the digester.

2. A process according to claim 1, characterized in that the prehydrolysate is circulated from the bottom of the digester through an external duct during steam prehydrolysis.

3. A process according to claims 1-2, characterized in that after the optimum prehydrolysis for the respective raw material and the desired end product, the digester is filled with HSL of a preceding digestion having a temperature exceeding, or falling short of, the temperature of prehydrolysis, which, for instance, ranges from 130°C to 200°C, by up to 50°C.

4. A process according to claims 1-3, characterized in that the HSL is adjusted, if desired, by addition of fresh alkali (WL), such that after complete filling of the digester a pH of more than 9, preferably 10-12, is reached.

5. A process according to claims 1-4, characterized in that the adjustment of the pH and temperature of NL is effected by admixing WL of the appropriate temperature and alkalinity to HSL and/or by temperature adjustment of HSL prior to introduction into the digester.

6. A process according to claims 1-5, characterized in that HSL is supplied on top of the digester.

7. A process according to claims 1-5, characterized in that HSL is supplied to the digester from below.

8. A process according to claims 1-7, characterized in that the temperature increase necessary for the beginning of heating or digesting and the active alkali are effected by displacement of a portion or of the total amount of NL by WL, if desired, in combination with HSL.

9. A process according to claims 1-8, characterized in that the displacement of NL by WL, if desired, in combination with HSL, is effected from top to bottom.

10. A process according to claims 1-8, characterized in that the displacement of NL by WL, if desired, in combination with HSL, is effected from bottom to top.

11. A process according to claims 1-10, characterized in that digestion is effected with an amount of active alkali of 18-28 % as NaOH, based on absolutely dry lignocellulose, at a temperature of 140-185°C and digestion times of 40 to 180 minutes, including heating.

12. A process according to claims 1-11, characterized in that digestion is conducted at a temperature gradient increasing with the digestion time, wherein, depending on the raw material and on the end product, the temperature increase is adjusted to be linear with the digestion time or less strong at the beginning of digestion than towards the end or after an initial temperature increase digestion is completed at a constant temperature.

13. A process according to claims 1-12, characterized in that digestion is completed by displacement of HSL by WF of such alkalinity and temperature that

the alkali-soluble lignins of the digested fiber material do not recondense and the temperature is lowered to below 100°C for the fiber-saving emptying of the digester.

14. A process according to claims 1-13, characterized in that the displacement of HSL by WF is effected from top to bottom.

15. A process according to claims 1-13, characterized in that the displacement of HSL by WF is effected from bottom to top.

Revendications

1. Procédé de production de pâte de cellulose pour viscose à partir de lignocelluloses selon un procédé de cuisson à déplacement au sulfate (kraft) à préhydrolyse à la vapeur, caractérisé en ce que, après la préhydrolyse avec de la vapeur saturée, le cuiseur est rempli de liqueur noire très chaude (HSL) d'une cuisson précédente avec addition éventuelle de liqueur blanche (WL) fraîche, les produits d'hydrolyse étant alors neutralisés, de sorte qu'il se forme dans le cuiseur une liqueur de neutralisation (NL), en ce que la quantité d'alcali nécessaire dans la cuisson pour la délignification est introduite sous forme de liqueur blanche (WL) fraîche, une quantité partielle de la NL étant éventuellement entraînée, en ce que la cuisson a lieu avec ou sans gradient de température et en ce que la cuisson est terminée par déplacement de la liqueur de cuisson (HSL) avec un filtrat de lavage (WF) alcalin, de sorte que la lignine, soluble dans les alcalis, du matériau fibreux attaqué est retirée par lavage et que la pâte de cellulose est refroidie pour l'évacuation hors du cuiseur.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que, pendant la préhydrolyse à la vapeur, le préhydrolysat est amené à circuler par pompage par une conduite externe depuis le fond du cuiseur.

3. Procédé selon les revendications 1 et 2, caractérisé en ce que, après la préhydrolyse à la vapeur optimale pour la matière première correspondante et le produit final voulu, la HSL d'une cuisson précédente est introduite dans le cuiseur à une température qui est supérieure ou inférieure de jusqu'à 50°C à la température de la préhydrolyse qui est par exemple de 130°C à 200°C.

4. Procédé selon les revendications 1 à 3, caractérisé en ce que la HSL est ajustée éventuellement par addition d'alcalis frais (WL) de manière à obtenir, après le remplissage total du cuiseur, un pH supérieur à 9, de préférence de 10 à 12.

5. Procédé selon les revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le réglage du pH et de la température de la NL est réalisé par mélange de WL de température et d'alcalinité correspondantes à la HSL et/ou par adaptation de la température de la HSL avant l'introduction dans le cuiseur.

6. Procédé selon les revendications 1 à 5, caractérisé en ce que la HSL est introduite en tête du cuiseur.

7. Procédé selon les revendications 1 à 5, caractérisé en ce que la HSL est introduite dans le cuiseur par le bas.

8. Procédé selon les revendications 1 à 7, caractérisé en ce que l'augmentation de température nécessaire pour le début du chauffage ou de la cuisson et l'alcali actif sont obtenus par déplacement d'une partie ou de la quantité totale de la NL par WL, éventuellement en combinaison avec HSL.

9. Procédé selon les revendications 1 à 8, caractérisé en ce que le déplacement de la NL par WL, éventuellement en combinaison avec HSL, a lieu de haut en bas.

10. Procédé selon les revendications 1 à 8, caractérisé en ce que le déplacement de la NL par WL, éventuellement en combinaison avec HSL, a lieu de bas en haut.

11. Procédé selon les revendications 1 à 10, caractérisé en ce que la cuisson a lieu avec une quantité d'alcali actif de 18 à 28 % en NaOH par rapport à la lignocellulose absolument sèche, avec une température de 140 à 185°C et des durées de cuisson de 40 à 180 min y compris la durée de chauffage.

12. Procédé selon les revendications 1 à 11, caractérisé en ce que la cuisson est conduite avec un gradient de température croissant avec la durée de cuisson, la montée de la température étant réglée de manière linéaire avec la durée de cuisson ou de manière moins accentuée au début de la cuisson que vers la fin, ou bien la cuisson étant conduite à température constante jusqu'à la fin après une montée initiale de la température, en fonction de la matière première et du produit final.

13. Procédé selon les revendications 1 à 12, caractérisé en ce que la cuisson est terminée par déplacement de la HSL par WF d'une alcalinité et d'une température telles que les lignines du matériau fibreux attaqué qui sont solubles dans les alcalis ne se recondensent pas et que la température pour la vidange du cuiseur qui épargne les fibres est abaissée à moins de 100°C.

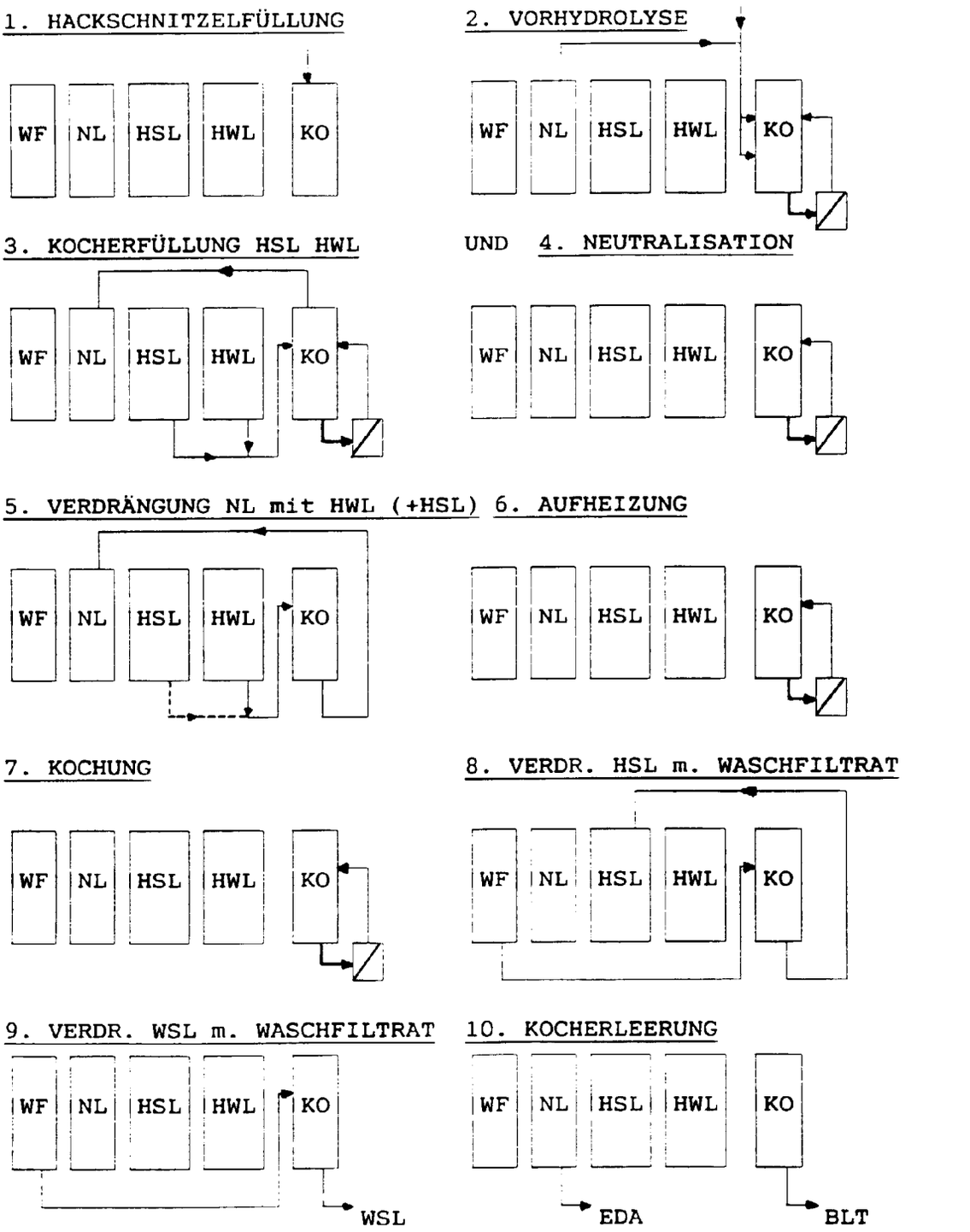
14. Procédé selon les revendications 1 à 13, caractérisé en ce que le déplacement de la HSL par WF a lieu de haut en bas.

15. Procédé selon les revendications 1 à 13, caractérisé en ce que le déplacement de la HSL par WF a lieu de bas en haut.

DAMPFVORHYDROLYSE-SULFAT-VERDRÄNGUNGSKOCHUNG

VERFAHRENSSCHEMA EINER BEVORZUGTEN AUSFÜHRUNGSFORM

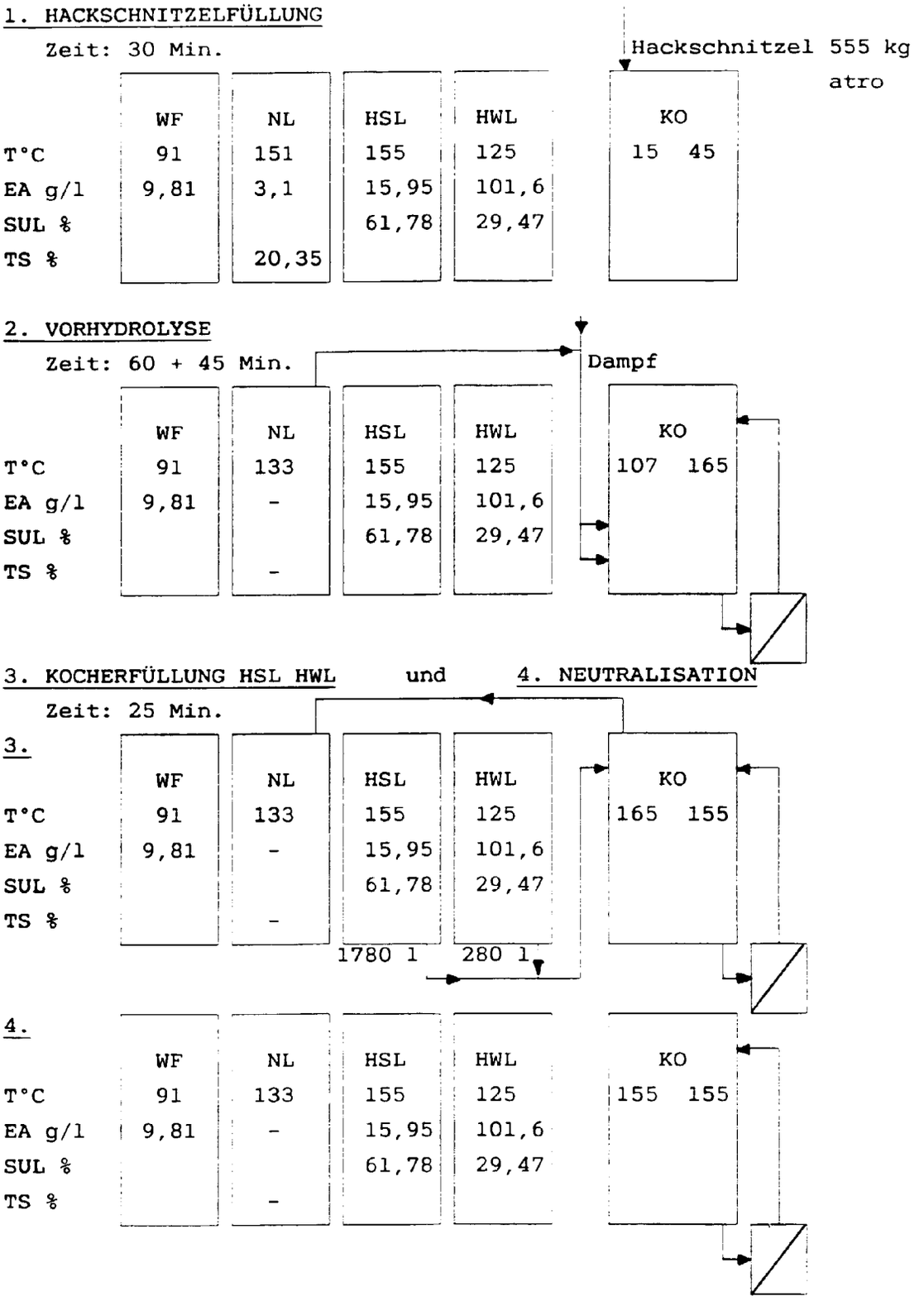
FIG. 1



ZEICHENERKLÄRUNG: WF = Waschfiltrat NL = Neutralisationslauge
HSL = Heiße Schwarzlauge HWL = Heiße Weißlauge KO = Kocher
WSL = Warme Schwarzlauge EDA = Eindampfanlage BLT = Blastank

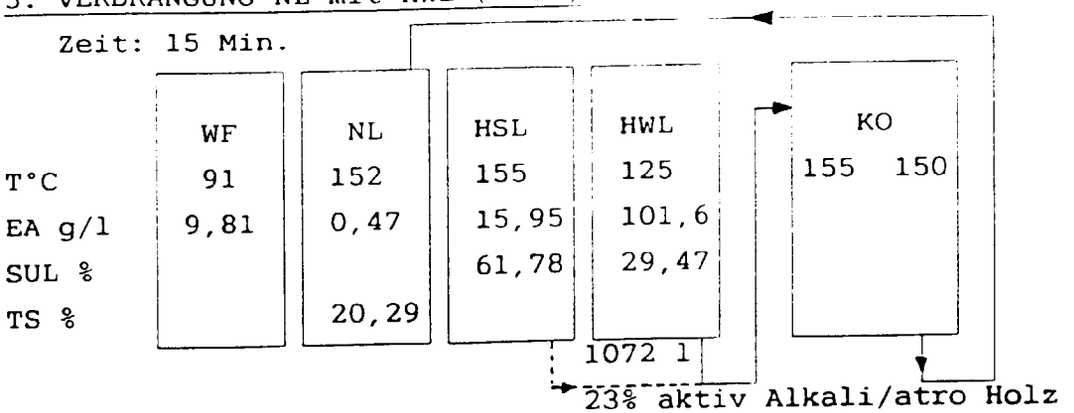
BEISPIEL 1

Fig. 2

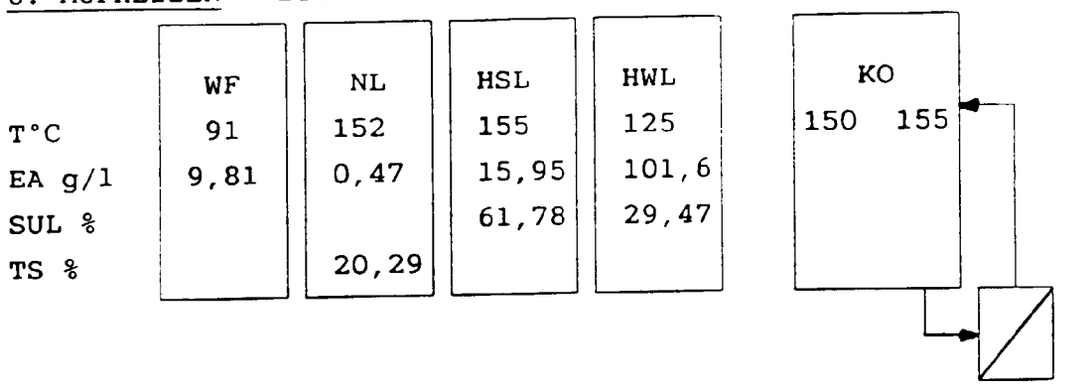


5. VERDRÄNGUNG NL mit HWL (+HSL)

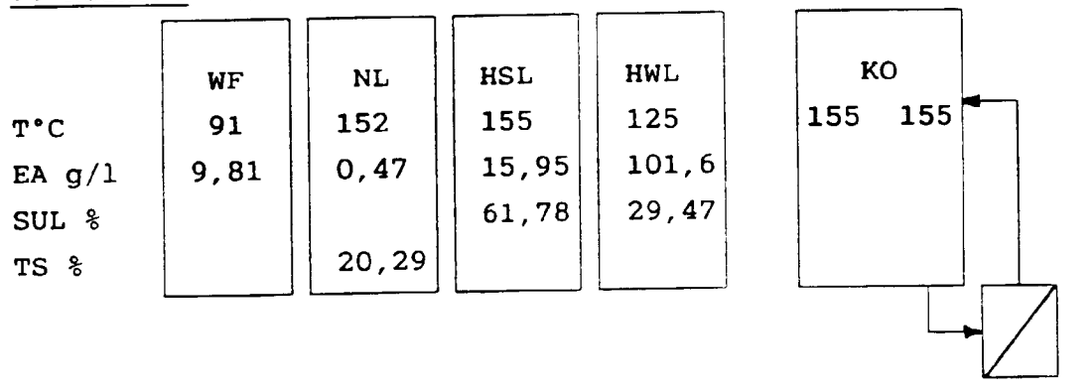
Zeit: 15 Min.



6. AUFHEIZEN Zeit: 65 Min.

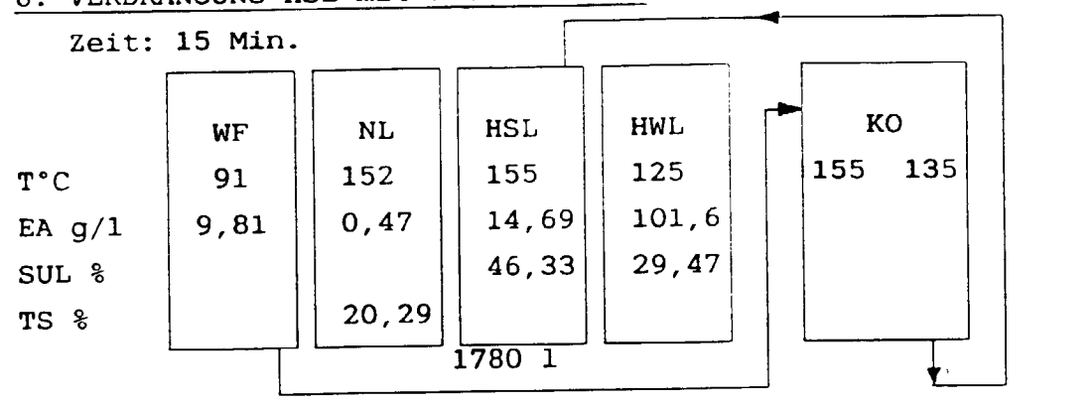


7. KOCHUNG Zeit: 15 Min.



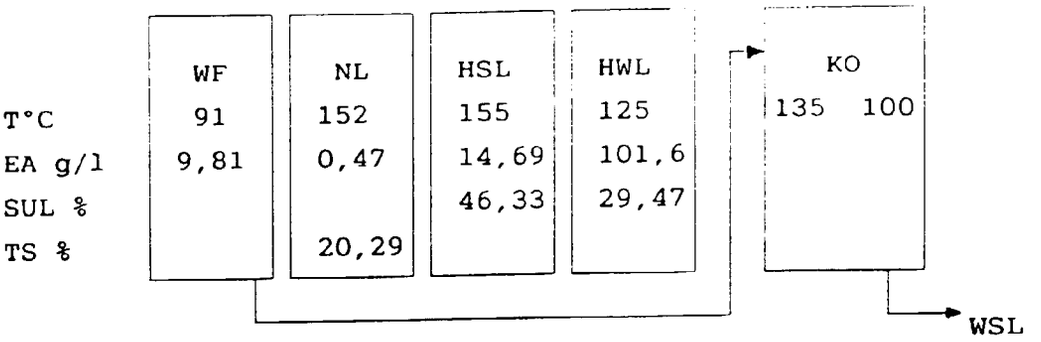
8. VERDRÄNGUNG HSL mit WASCHFILTRAT

Zeit: 15 Min.



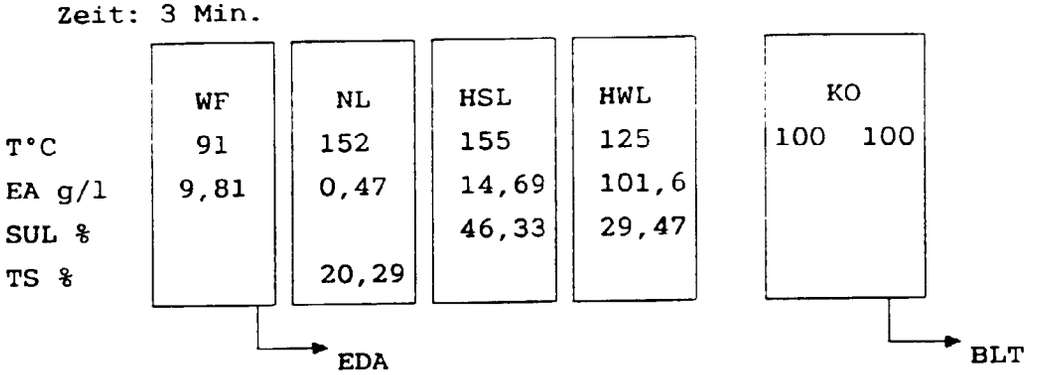
9. VERDRÄNGUNG WSL mit WASCHFILTRAT

Zeit: 16 Min.



10. KOCHERENTLEERUNG

Zeit: 3 Min.



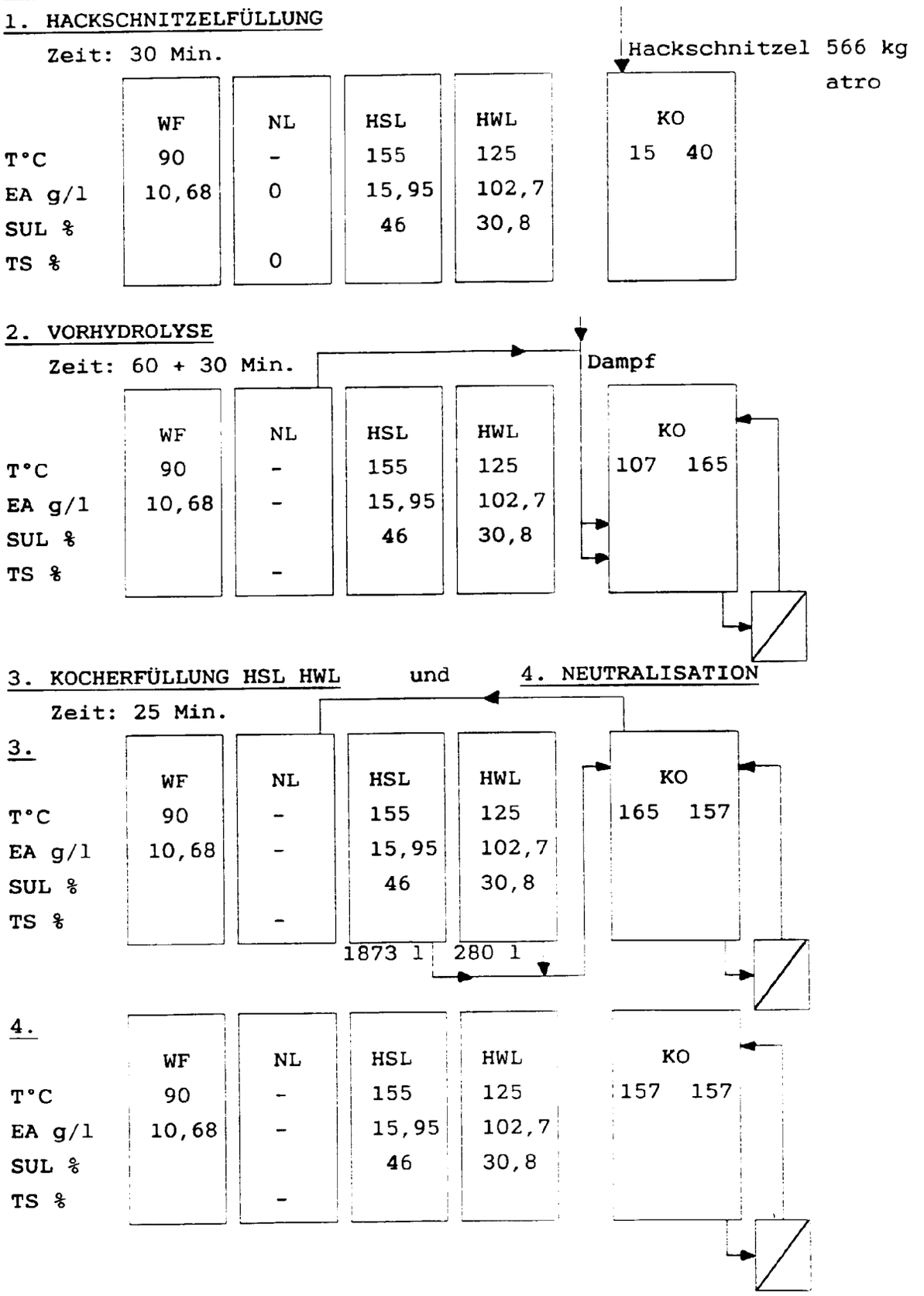
ZEICHENERKLÄRUNG: WF = Waschfiltrat NL = Neutralisationslauge
HSL = Heiße Schwarzlauge HWL = Heiße Weißlauge
WSL = Warme Schwarzlauge KO = Kocher
EDA = Eindampfanlage BLT = Blastank
T°C = Temperatur SUL % = Sulfidität
EA g/l = Effektiv Alkali als NaOH
TS % = Trockensubstanz

ERGEBNIS:

KAPPAZAHL: 11 VISKOSITÄT ml/g: 1098 ALPHAZELLULOSE %: 96

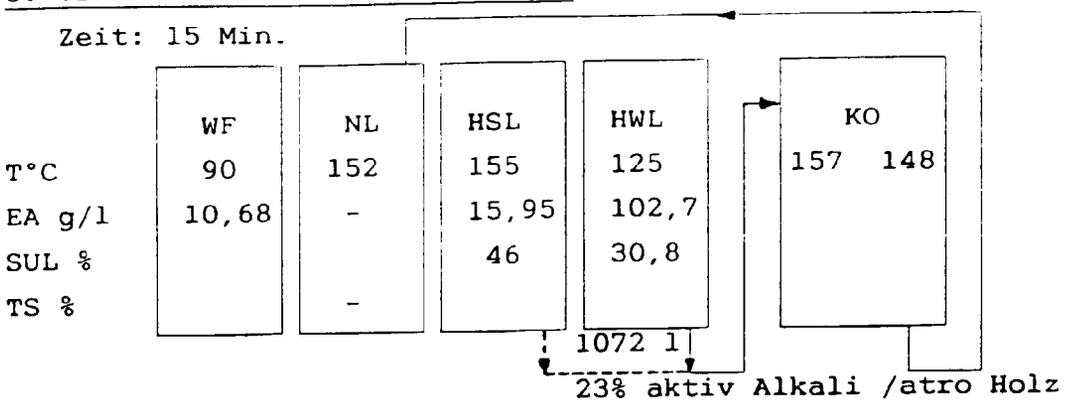
BEISPIEL 2

Fig. 3

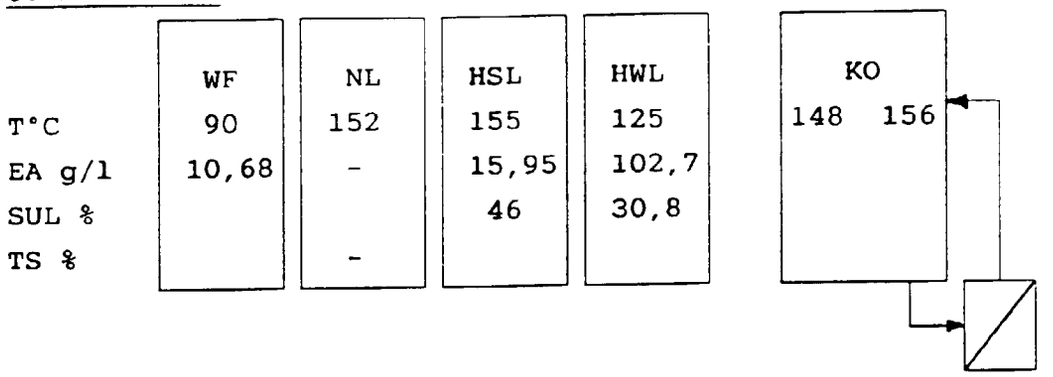


5. VERDRÄNGUNG NL mit HWL (+HSL)

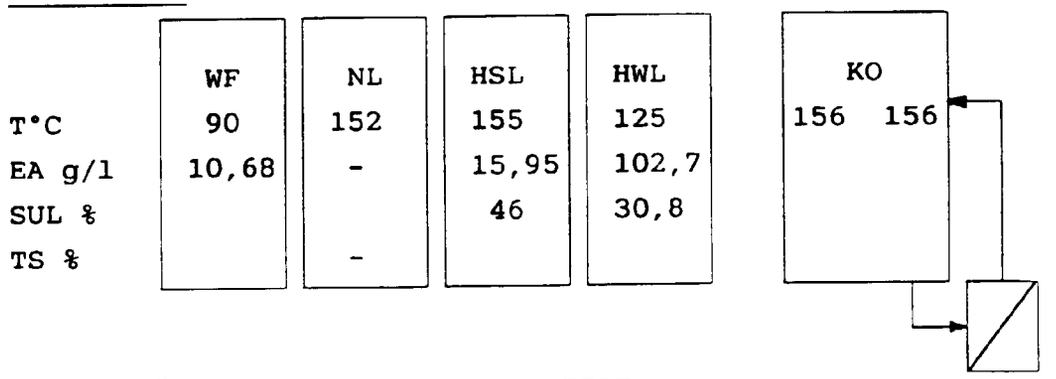
Zeit: 15 Min.



6. AUFHEIZEN Zeit: 70 Min.

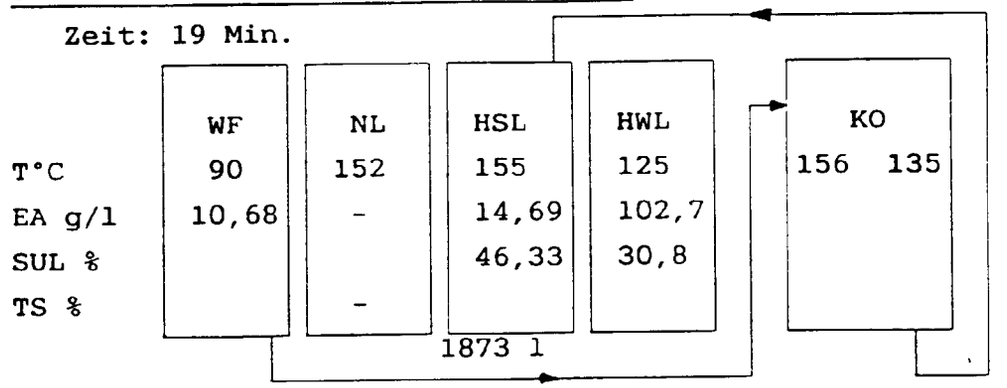


7. KOCHUNG Zeit: 10 Min.



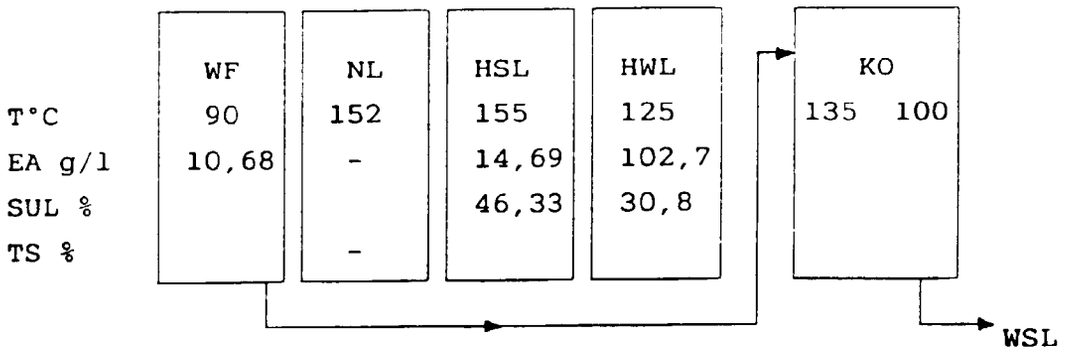
8. VERDRÄNGUNG HSL mit WASCHFILTRAT

Zeit: 19 Min.



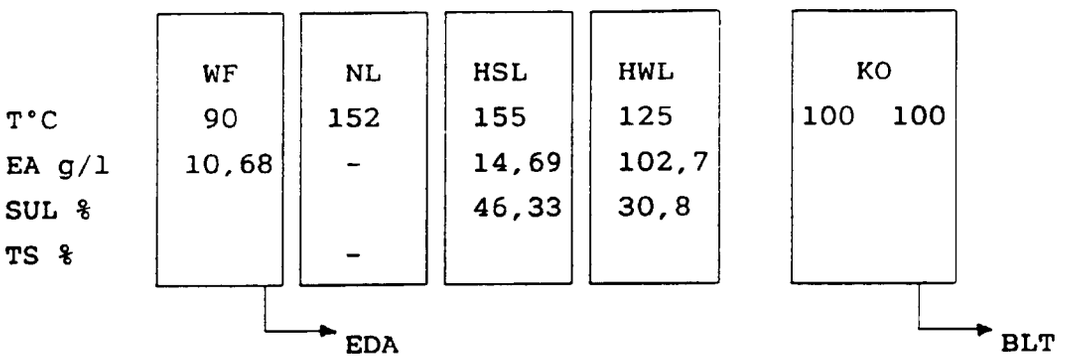
9. VERDRÄNGUNG WSL mit WASCHFILTRAT

Zeit: 16 Min.



10. KOCHERENTLEERUNG

Zeit: 3 Min.



ZEICHENERKLÄRUNG: WF = Waschfiltrat NL = Neutralisationslauge
HSL = Heiße Schwarzlauge HWL = Heiße Weißlauge
WSL = Warme Schwarzlauge KO = Kocher
EDA = Eindampfanlage BLT = Blastank
T°C = Temperatur SUL % = Sulfidität
EA g/l = Effektiv Alkali als NaOH
TS % = Trockensubstanz

ERGEBNIS:

KAPPAZAHL: 10 VISKOSITÄT ml/g: 1157 ALPHAZELLULOSE %: 94