



(19)

Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 0 593 743 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
14.01.1998 Patentblatt 1998/03

(51) Int Cl. 6: **D21C 3/02, D21C 3/22,**
D21C 11/00, D21C 11/14

(21) Anmeldenummer: **93911418.7**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/CH93/00108

(22) Anmeldetag: **30.04.1993**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 93/22492 (11.11.1993 Gazette 1993/27)

(54) HERSTELLUNG VON ZELLSTOFF NACH DEM SODA-ANTHRAQUINON-PROZESS (S.A.P.) MIT RÜCKGEWINNUNG DER KOCHCHEMIKALIEN

PRODUCTION OF CELLULOSE BY THE SODA-ANTHRAQUINONE PROCESS (SAP) WITH RECOVERY OF THE BOILING CHEMICALS

FABRICATION DE CELLULOSE SELON LE PROCEDE SOUDE-ANTHRAQUINONE AVEC RECUPERATION DES PRODUITS CHIMIQUES D'EBULLITION

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LI LU MC NL PT SE

(30) Priorität: **05.05.1992 CH 1434/92**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
27.04.1994 Patentblatt 1994/17

(73) Patentinhaber: **GRANIT S.A.**
CH-1005 Lausanne (CH)

(72) Erfinder:

- **GORDON, Otto, W.**
CH-1143 Apples (CH)
- **PLATTNER, Eric**
CH-4411 Seltisberg (CH)
- **DOPPENBERG, Frank**
CH-1007 Lausanne (CH)

(56) Entgegenhaltungen:

BE-A- 347 904	CA-A- 1 222 603
DE-B- 1 046 466	GB-A- 1 526 621
US-A- 3 490 990	

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 eingereicht, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung**A - Beschreibung des Verfahrens**

5 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Zellstoff mit welchem es möglich ist, Zellstoff aus den Holzarten wie Laubhölzer und Nadelhölzer sowie aus Einjahrespflanzen herzustellen und die in der Schwarzlauge vorhandenen Kochchemikalien zu rezyklieren.

10 Zur Herstellung von Zellstoffen werden hauptsächlich das Sulfat-Verfahren (S.V.Rydholm, Pulping Processes (1965), p. 576 ff) und das Sulfit-Verfahren (S.V. Rydholm, Pulping processes (1965) p. 439 ff) eingesetzt. Das Sulfitverfahren hat den Nachteil, dass die Zellstoffqualitäten in den technischen Daten nicht allen gewünschten Anforderungen entsprechen, dem Sulfat-Verfahren wird als Nachteil hauptsächlich die Geruchsbelästigung angelastet. Bei allen Verfahren muss der Wiedergewinnung der Kochchemikalien grosse Bedeutung beigemessen werden, um die Prozesse wirtschaftlich gestalten zu können. Normalerweise wird die Wiedergewinnung der anorganischen Kochchemikalien dadurch erreicht, dass die organischen Bestandteile der Schwarzlauge verbrannt werden, worauf die anorganischen Kochchemikalien aufgearbeitet werden.

15 In den letzten Jahren kommen auch immer mehr die Organosolv-Verfahren zur Sprache und teilweise auch zum Einsatz. (Pazner L. and Chang P.C., CA-A- 1,201,115, 1986; US-A- 4,470,851, 1984), (Kleinert, T.N. US-A- 3,585,104, June 15, 1971), (Dahlmann G., Schroeter M.C., Tappi Journal, Vol. 73, No. 4, April 1990), (Cowan W.F. et al., DE-A- 26 37 449, Dec. 15, 1988) Der Nachteil dieser Verfahren liegt darin, dass brennbare, flüchtige Lösungsmittel wie Methanol und Aethanol zum Einsatz gelangen, was zudem zu relativ hohen Drücken in den Kochern führt und explosionsgeschützte Ausrüstungen verlangt. Wird Natronlauge mitverwendet ist ein Recoveryboiler zur Rückführung der anorganischen Kochchemikalien notwendig, was die Anlagenkosten hoch hält. Wird ohne Natronlauge gekocht, kommen bis anhin nur Laubholz und Einjahrespflanzen zum Einsatz.

20 Ebenfalls zu erwähnen sind die Zellstoff-Verfahren, bei welchen wässrige Lösungen in hohen Konzentrationen von zum Beispiel Natriumbenzoat oder Cymensulfonat eingesetzt werden. (Lindau, N. N., Naturwissenschaften, 20, 396 (1932); Pelipetz, M.G., Dissertation Columbia Univ., 1937) Bei den hohen Konzentrationen dieser Kochchemikalien sind Rückgewinnungsverfahren besonders wichtig, bis anhin jedoch nicht bekannt. Als weiterer Nachteil ist diesen hydrothopen Verfahren anzulasten, dass es beim Waschen des Zellstoffes mit Wasser zu Ausfällung von Lignin auf den Fasern kommt.

25 Zu den Organosolv-Prozessen rechnet man auch den Aufschluss mit organischen Karbonsäuren, wie Ameisenäsäure und Essigsäure. (Buchholtz und Jordan 1983, Nimz und Casten, 1986). Problematisch sind dabei die korrosiven Eigenschaften der Kochchemikalien zu bewerten. Als Kochchemikalienrückgewinnungsprozess für den Kraftprozess wurde auch die Nassoxidation bereits vorgeschlagen (F.J. Zimmermann, D.G. Diddams, Tappi, August 1960, Vol. 43, No.8). Dabei wurde versucht, die organischen Bestandteile der Kochablauge vom Sulfit- bzw Sulfat-Prozess vollständig 30 zu verbrennen, wobei auch alle Sulfide bzw Sulfite zu Sulfat oxidiert wurden, was eine Umsetzung mit BaS (Barium-sulfid) im Falle von Sulfatablauge notwendig macht, um wieder zu der gewünschten KochlaugenZusammensetzung zu kommen.

35 Überaschenderweise konnte gefunden werden, dass sich Holz auch in einer wässrigen Lösung von Alkalisanzen diverser Alkylbenzolsulfonsäuren, als hydrothrophe Salze bezeichnet und Natronlauge aufschliessen lässt, bei Bedingungen wie sie im Kraftprozess üblich sind.

40 Der Zusatz von Anthrachinon bis 0,2 % bezogen auf Holz wird bei verschiedenen Zellstoffherstellungsverfahren als Stand der Technik angesehen. So zum Beispiel beim Soda-Verfahren (Kooi, Steven Boon-Lam, Canadian Patent No. CA-A-1 222 603 466, issued 870609), beim Kraft-Verfahren und beim Organocell-Verfahren.

45 Anthrachinon wird als Katalysator für die Delignifizierung angesehen. Die Vorteile dieses Zusatzes liegen in der weitergehenden Delignifizierung von Holz, was den Bleichprozess erleichtert.

Der Nachteil des Anthrachinonzusatzes liegt darin, dass es keinen brauchbaren Rückgewinnungsprozess für Anthrachinon gibt.

Das Problem das sich damit stellte war es, einen wirtschaftlichen Rückgewinnungsprozess für Natronlauge, Anthrachinon und wenn vorhanden hydrothrophe Salze zu finden.

50 Mit Hilfe der teilweisen Oxidation in wässriger Phase gemäß Anspruch 1 wird es möglich, Lignin und andere Holzabbauprodukte zu verbrennen und die hydrothopen Salze sowie die beim Kochprozess und die während der Oxidation entstehenden alkalischen Salze der aliphatischen Karbonsäure, besonders Acetat unverbrannt in der Lösung zu lassen, wobei das noch vorhandene freie Alkali in Bikarbonat und Karbonat überführt wird. Fast vollständige Oxidation der Schwarzlauge wurde schon vorgeschlagen (E.W. Schoeffel, D.M. Barton, Sterling Drug Inc., Deutsches Patent Nu. DE-B-1 046 466, Ausgabe 11. Juni 1959) und auch verwendet (K.N. Maddern, "Wet air oxidation recovery at Burnie", Appita Vol. 34 No.2, September 1980, S. 130-134). Bei solch einer fast vollständigen Oxidation sind die Verweilzeiten lang und der Hochdruckreaktor muss relativ gross sein.

Nach Überführung von Bikarbonate in Karbonate durch Erhitzung müssen die Karbonate dann durch Kaustifizie-

rung mit Kalziumoxid wiederum in freies Alkali zurückgeführt. Damit der Gehalt an Natriumacetat nach einigen Zyclen sich nicht erhöht wurde gefunden, dass eine Auskristallisation von einem Teil des Acetates in der Trihydrat-Form möglich ist. Solch eine Kristallform von Natriumacetat hat ein Markt und kann vorteilhaft verkauft werden. Durch Zugabe einer dem auskristallisierten Acetat entsprechenden Alkalimenge, wird die gewünschte Kochlaugenzusammensetzung wieder erhalten.

Überraschenderweise wurde auch festgestellt, dass bei der Verbrennung von Lignin, Hemizellulosen, Zuckern und Harzen durch solch eine teilweise Nassoxidation, Anthrachinon neben der Karbonsäure und den eventuell eingesetzten hydrothropen Salzen gegen die Nass-Oxidation beständig ist.

Die Rückgewinnung ist somit möglich und die mengenmässige Beschränkung des Anthrachinoneinsatzes, der sich aus dem relativ hohen Preis ergibt, aufgehoben.

Durch die Verwendung von hydrothropen Salzen in der alkalischen Kochlauge wird die Löslichkeit des Anthraquinons erhöht und die Wirkung auf die Delignifizierung verstärkt.

Das erfindungsgemäss Verfahren zur Herstellung von Zellstoff nach der S.A.P.-Methode ist in den zehn beiliegenden Patentansprüchen charakterisiert.

Der Vorteil dieses Prozesses ist dadurch gegeben, dass der gesamte Prozess Sulfid- und Sulfit-Ionen frei und somit geruchlos durchgeführt werden kann, wobei die vorhandenen Installationen, wie sie für den Kraft-Kochprozess eingesetzt werden, weiterverwendet werden können. Die aufwendige reduzierende Schwarzlaugenverbrennung mit Energierückgewinnung wird durch die Nassoxidation ersetzt, was eine bedeutende Verringerung der Investitionen ergibt.

Gegenüber den Alkoholprozessen ergibt sich der Vorteil, dass Explosionsschutz nicht notwendig ist, außerdem sind die Drücke während des Kochprozesses gleich wie beim Kraftprozess zwischen 6 und 8 bar. Ein Alkoholrückgewinnungssystem wird eingespart, die energieaufwendige Schwarzlaugeneindickung vor dem Recoveryboiler entfällt.

Im Verfahren welches den Patentgegenstand bildet, werden Holzschnitzel über ein Eintragssystem in einen kontinuierlichen Zellstoffkocher eingetragen und mit einer Lösung von Natriumhydroxid unter Zugabe von Anthrachinon und eventuell hydrothropen Salzen während 50 Minuten bis zu 2 Stunden bei Temperaturen von 120°C bis 200°C bei dem resultierenden Druck gekocht, im Gegenstrom mit Wasser gewaschen und in den blow-pit ausgetragen. Der Kochprozess kann auch diskontinuierlich ausgeführt werden. Die Weiterverarbeitung zu ungebleichten oder auch gebleichtem Zellstoff erfolgt nach dem Stand der Technik.

Die nunmehr Lignin, Hemizellulosen, Zucker, Harze, sowie Abbauprodukte daraus neben den Kochchemikalien enthaltende Kochlauge (Schwarzlauge) muss von den gefärbten Extraktionsprodukten befreit werden, um dann in den Kochprozess rückgeführt werden zu können.

Nach dem im Patentanspruch angeführtem Verfahren wird die Schwarzlauge einem teilweisen Nassoxidationsprozess zugeführt, welcher es erlaubt, die organischen Substanzen zu verbrennen und, wie überraschenderweise festgestellt werden konnte, ohne die hydrothropen Salze, Anthrachinon und die niederen Karbonsäuren wie Acetate zu oxidieren.

Die an den oxidierenden Substanzen gebundene Natronlauge wird dabei in anorganisches Natriumbikarbonat und Karbonat umgesetzt. Diese teilweise Oxidation findet in wässriger Phase mit Luft, Sauerstoff oder Gemischen dieser beiden, unter Druck und bei erhöhter Temperatur statt.

Diese Nassoxidation kann in kontinuierlicher oder diskontinuierlicher Fahrweise in einem Reaktor unter starker Durchmischung, bei Drücken von 20 bis 300 bar und bei Temperaturen von 120°C bis 350°C, unter Einführung des Oxidationsmittels während 5 bis 60 Minuten ausgeführt werden.

Die aus dem Reaktor austretenden gasförmigen Oxidationsprodukte und Inertgase zusammen mit Wasserdampf werden separat behandelt.

Die durch teilweise Nassoxidation behandelte Flüssigkeit, welche aus dem Reaktor kommt, enthält neben den Natriumkarbonaten und Bikarbonaten noch die hydrothropen Salze, die Natriumsalze der Karbonsäuren, insbesondere der Essigsäure und Anthrachinon in fester Form, welches durch Filtration abgetrennt wird.

Diese Lösung lässt sich nach Erhitzung zur Überführung von Bikarbonaten in Karbonate, durch Kaustifizierung mit Kalziumoxid in Natronlauge der Karbonsäuren, insbesondere der Essigsäure neben den hydrothropen Salzen unter Auffällung von Kalziumkarbonat überführen.

Nach Abtrennung des bei der Kaustifikation entstehenden Kalziumkarbonates durch Sedimentation, wird die so zurückgewonnene Kochlauge nach Aufkonzentration und Teil-Kristallisation der Karbonsäuresalze, besonders des Natriumacetates, in den Zellstoffkochprozess zurückgeführt.

Diese Teiloxydation in wässriger Phase setzt auch eine substantielle Menge an thermischer Energie frei, welche für die Aufkonzentration der Kochlauge, jedoch auch für den Kochprozess selbst verwendet werden kann.

Vor der Nassoxidation ist es möglich, das sich in Lösung befindliche Lignin durch Einleiten von Kohlensäure oder Rauchgas aus der Schwarzlauge auszufällen und abzutrennen.

Dieses Lignin steht dann als weiteres Verkaufsprodukt zur Verfügung.

Diese Auffällung von Lignin kann aber auch mit Essigsäure erfolgen, was den Vorteil hat, dass man tiefere pH-

EP 0 593 743 B1

Werte und damit vollständigere Ausfällung erzielen kann. Wird Lignin mit Essigsäure gefällt, ist es von Vorteil vor der Nassoxidation Natronlauge vorzulegen, damit nach der Nassoxidation der pH der Lösung 7 - 8 beträgt.

Es ist ebenfalls möglich, die Hemizellulosen durch Ultrafiltration und die Harze durch Extraktion aus der Schwarzlauge zu gewinnen, bevor diese der Nassoxidation unterworfen wird.

5 Es ist bekannt, dass beim Kochprozess von Holz zu Zellstoff aus Ligninen bzw. Hemizellulosen Karbonsäuren entstehen, die in der Schwarzlauge als Natriumsalz vorgefunden werden.

Mit Hilfe der selektiven Nassoxidation ist es möglich, Hemizellulosen so zu behandeln, dass weitgehend Karbonsäuren daraus entstehen. Es wird jedoch vorgeschlagen diese Karbonsäuren, insbesondere die Essigsäure in Form ihres Natriumsalzes laut dem vorgeschlagenen Verfahren aufzuarbeiten und zu rezyklieren, bzw. zu verkaufen.

10

B - Beispiele

Beispiel 1:

15 Hackschnitzel aus Tannenholz ohne Rindenanteile wurden in einem Autoklaven mit der vierfachen Menge an Kochlauge in einem Ölbad während 60 Minuten auf eine Innentemperatur von 170°C gebracht und während 120 Minuten bei dieser Temperatur gehalten. Nach dem Abkühlen auf 40°C wurde der Autoklav geöffnet und die Schwarzlauge dekantiert. Die Zusammensetzung der Koch- und Schwarzlaugen sind in Tabelle I angegeben.

20

Tabelle I

Chemikalien werden in Gew.% des eingesetzten trockenen Holzes angegeben.					
	Kochlauge	Schwarzlauge	Grünlauge	Weisslauge	
25	NaOH	19,0	19,0	-	9,0
	CO ₂	-	-	4,9	-
	Na ₂ CO ₃	-	-	11,9	-
	CH ₃ COONa	-	-	20,5	20,5
30	Holzabbauprod.*	-	45,5	-	-
	Anthrachinon	0,14	0,14	0,14**	-

*ohne Alkali

**wird abfiltriert

Der fasrige Anteil wurde mit heissem Wasser gewaschen und der Analytik zugeführt.

35

Die Kappa-Zahl des erhaltenen Zellstoffes konnte mit 28 bestimmt werden.

Die Mischung aus Filtrat und Waschwasser wurde dem Oxidationsreaktor zugeführt. Nachdem eine Temperatur von 280°C und ein Druck von 200 bar erreicht war, wurde die Oxidation durch Einblasen von Luft während 10 Minuten durchgeführt. Die durch die Oxidation freigesetzte Energie erlaubte es, das Flüssigkeitsvolumen durch Verdampfung auf ca. das halbe des Volumens der Schwarzlauge zu reduzieren.

40

Es wurde, nach Abfiltrieren des Anthrachinons, eine leicht gelb gefärbte, als Grünlauge bezeichnete Flüssigkeit erhalten die nach Erhitzen auf Kochtemperatur mit 83 g Kalziumhydroxid pro kg trockenes Holz versetzt wurde. Das ausgefällt Kalziumkarbonat wurde durch Sedimentation abgetrennt. Die Zusammensetzung der als Weisslauge bezeichneten Restlösung sowie der Grünlauge sind in Tabelle I abzulesen.

45

Die Restlösung wurde nach Zugabe einer dem Natriumacetat entsprechenden Natronlaugemenge und Rückführung des Anthrachinons auf die geeignete Konzentration eingestellt und erneut dem Kochprozess zugeführt.

Beispiel 2:

Nachdem mehrere Zyklen, wie in Beispiel 1 beschrieben, durchgeführt wurden, weisen die Zusammensetzungen der Koch-, Schwarz-, Grün- und Weisslaugen die in Tabelle II festgelegten Werte aus.

50

Tabelle II

	Kochlauge	Schwarzlauge	Grünlauge	Weisslauge***	
55	NaOH	19,0	19,0	-	9,0
	CO ₂	-	-	4,9	-

***nach Isolierung des CH₃COONa.3H₂O

Tabelle II (fortgesetzt)

	Kochlauge	Schwarzlauge	Grünlauge	Weisslauge***
5	Na ₂ CO ₃	-	11,9	-
	CH ₃ COONa	44,0	64,5	44,0
	Holzabbauprod.*	-	45,5	-
10	Anthrachinon	0,14	0,14	0,14**

*ohne Alkali

**wird abfiltriert

***nach Isolierung des CH₃COONa·3H₂O

Vor ihrer Rückführung in den Kochprozess wird die Weisslauge auf einen Feststoffgehalt von 38,5 % eingedickt. Durch Abkühlung auf 20°C, kristallisieren 340g Natriumacetat-trihydrat pro kg trockenes Holz aus. Der Mutterlauge wird eine dem isolierter Acetat entsprechende Natronlau gemenge zugegeben, dann nach Einstellung der Konzentration dem Kochprozess zurückgeführt. Der Gesamtalkaliverlust, ohne das isolierte Natriumacetat zu berücksichtigen, beträgt 5 %.

Beispiel 3:

Buchenholz Hackschnitzel ohne Rindenanteile wurden in einem Autoklaven mit der fünffachen Menge Kochlauge folgender Zusammensetzung übergossen 18% Gew. NaOH, 20% Gew. Toluolsulfonsäurenatriumsalz auf Holz bezogen und die nach mehreren Zyklen sich einstellende Natriumacetat Konzentration.

In einem Ölbad wurde während 60 Minuten die Innentemperatur auf 170°C gebracht und während 2 Stunden bei dieser Temperatur gehalten.

Nachdem Abkühlen und Dekantieren wurde der resultierende Zellstoff mit heissem Wasser gewaschen. Die Zellstoffausbeute betrug 52 Gew.% auf Holz bezogen. Die Kappa-Zahl konnte mit 22 bestimmt werden, der DP lag bei 1800.

Die Schwarzlauge wurde mit CO₂ begast und die Hauptmenge an Lignin zur Ausfällung gebracht, filtriert und gewaschen. Es wurden 12% Gew. Lignin, bezogen auf Holz erhalten.

Das Gemisch aus Filtrat und Waschwasser der Ligninfiltration wurde bei 220°C und einem Druck von 180 bar der Nassoxidation durch Einblasen von Sauerstoff während 15 Minuten unterworfen.

Das Flüssigkeitsvolumen konnte durch die freigestzte Energie auf 80% des Volumens vor der Vermischung mit Ligninwaschwasser reduziert werden.

Nach Umwandlung von Natriumbikarbonat in Natriumkarbonat wurde die Lösung mit 104 g Kalziumhydroxid pro kg Holz versetzt um Natriumkarbonat in Natriumhydroxid umzuwandeln, wobei Kalziumkarbonat durch Sedimentation abgetrennt wurde. Die Lösung wurde auf einen Feststoffgehalt von 45% eingedickt. Durch Abkühlen dieser Lösung konnten 227 g Natriumacetat-trihydrat pro kg Holz auskristallisiert und abgetrennt werden.

Die Restlösung hatte folgende Zusammensetzung: 16,5 Gew.% NaOH, 18,5 Gew.% Toluolsulfonsäure-Natriumsalz, 3,5 Gew.% Natriumacetat, auf trockenes Holz gerechnet.

Nach Einstellung der Konzentration wurde diese Lösung erneut für einen Kochprozess eingesetzt, welcher ein identisches Resultat ergab. Die Verluste an Kochchemikalien betragen 8 %.

Beispiel 4:

Weizenstroh Hächsel werden mit Kochlauge im Verhältnis 1:5 auf Trockensubstanz gerechnet übergossen und während 100 Minuten bei 170°C gehalten.

Die Zellstoffausbeute nach dem Waschen und Klassieren der Faser betrug 45% auf Trockensubstanz bezogen. Der beim Klassieren entstehende Abfall, ca. 5%, wird der Schwarzlauge beigemischt, welche der Nassoxidation mit Luft bei 280°C, 200 bar und 7 Minuten unterworfen wird. Durch Filtration der oxidierten Grünlauge wird Anthrachinon mit kleinen Mengen anorganischer Substanz rückgewonnen. Nach der Rekaustizierung wird die Weisslauge auf 38,5% Feststoff aufkonzentriert und durch Abkühlung auf 20°C, 360 g pro kg Weizenstroh trocken an Natriumacetat-trihydrat isoliert. Dieses Salz kann ausserhalb des Kochverfahrens Verwendung finden, und eine dem isolierten Natriumacetat äquivalente Natronlau gemenge soll bei der Rezyklierung im Kochprozess zugegeben werden.

Der Chemikalienverlust pro Kochprozess beträgt 5%.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Zellstoff aus Holz und Einjahrespflanzen mit einer Lösung von Natronlauge und einem Zusatz von Anthrachinon und/oder seiner Derivate als Kochlauge und mit Rückgewinnung von Kochchemikalien, dadurch gekennzeichnet, dass die Kochlauge gegebenenfalls Alkalosalze aromatischer und/oder aliphatischer Karbonsäuren und/oder organischer Sulfonsäuren enthält, und dass die Rückgewinnung der Kochchemikalien durch eine teilweise Oxidation von Lignin, Hemizellulosen und Zuckern zu Karbonaten und Bikarbonaten in wässriger Phase mit Luft, Sauerstoff oder Gemischen der beiden erfolgt, ohne dass Anthrachinon und/oder seine Derivate, aliphatische Karboxylate, insbesondere Natriumacetat, und hydrophobe Salze falls vorhanden, wesentlich oxidiert werden, gefolgt von Überführung der Bikarbonate in Karbonate durch Erhitzung und Kaustifizierung der Karbonate mit Kalziumoxid oder Kalziumhydroxid.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die eingesetzte Kochlauge folgende Zusammensetzung aufweist:
 - a) 3 bis 30 Gew.-% freie Natronlauge bezogen auf das lufttrockene Holz oder Einjahrespflanzen, vorzugsweise 15 bis 25 Gew.-% freie Natronlauge, und
 - b) 0 bis 70 Gew.-% Alkalosalze einer oder mehrerer organischer Sulfonsäuren und/oder aromatischer und/oder aliphatischer Karbonsäuren bezogen auf lufttrockenes Ausgangsmaterial, vorzugsweise 20 bis 45 Gew.-% dieser Salze, und
 - c) 0,14 bis 2 Gew.-% Anthrachinon bezogen auf das lufttrockene Material, vorzugsweise 0,7 bis 1,5 Gew. %.
3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass als organische Sulfonsäuresalze, beziehungsweise als aromatische oder aliphatische Karbonsäuresalze folgende Produkte einzeln oder in Gemischen verwendet werden können:

Die Natrium oder Kaliumsalze von: Benzolsulfonsäure, Toluolsulfonsäure, o-, m-, p-Xylolsulfonsäure, Cymolsulfonsäure und Homologe, Benzoesäure, Phthalsäure, Ameisensäure, Essigsäure.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Kochprozess durchgeführt wird:
 - a) In einem kontinuierlichen Verfahren, oder
 - b) in einem diskontinuierlichen Verfahren,

wobei folgende Bedingungen eingehalten werden:

 - Kochtemperatur zwischen 120°C und 200°C, vorzugsweise zwischen 160°C und 190°C,
 - Verweilzeit zwischen 30 min. und 3 h, vorzugsweise zwischen 90 und 150 min., und
 - ein Druck der sich aus dem Dampfdruck bei den entsprechenden Temperaturen ergibt.
5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Teiloxydation in wässriger Phase
 - a) nach Abtrennung des Lignins durch Ausfällung mit Mineralsäure, insbesondere Kohlensäure, oder
 - b) nach Abtrennung des Lignins durch Ausfällung mit Karbonsäuren, insbesondere Essigsäure, oder
 - c) ohne Abtrennung des Lignins erfolgt.
6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Teiloxydation in wässriger Phase nach einer Abtrennung von Hemizellulosen durch Ultrafiltration und/oder von Harzen durch Extraktion erfolgt.
7. Verfahren nach den Ansprüchen 1,5 und 6 dadurch gekennzeichnet, dass die durch die teilweise Nassoxidation freigesetzte Energie eingesetzt wird:
 - a) für den Zellstoffkochprozess, oder
 - b) für den Zellstoffbleichprozess, oder
 - c) für die Aufkonzentration durch Verdampfung, um die wiedergewonnenen Kochchemikalien in einer dem Kochprozess angepassten Konzentration zu erhalten.
8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Teil-Oxidation in wässriger Phase bei folgenden Bedingungen durchgeführt wird:

- 5 a) Temperaturen von 120°C bis 350°C, vorzugsweise von 180°C bis 300°C,
b) Druck von 20 bis 300 bar, vorzugsweise von 120 bis 250 bar,
c) Verweilzeit im Reaktor von 1 bis 120 min., vorzugsweise von 5 bis 60 min.,
d) Einblasen von Luft, Sauerstoff, oder Gemischen aus beiden, und
e) in einem kontinuierlichen oder diskontinuierlichen Prozess.

- 10 9. Verfahren nach den Ansprüchen 1,5,6 und 8, dadurch gekennzeichnet, dass ein Teil der bei Kochprozess und Nassoxidation entstehenden aliphatischen Karbonsäuren in Form ihrer Natriumsalze insbesondere Natriumacetat, durch Kristallisation aus der kaustifizierten Lösung zur weiteren Verwendung ausserhalb des Zellstoffkochprozesses abgetrennt werden, und dass eine den auskristallisierten Salzen entsprechende Alkalimenge zugegeben wird.
15 10. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Antrachinon und/oder seine Derivate neben Natronlauge ohne Sulfonsäuresalze eingesetzt wird und nach der Nass-Oxidation, gegebenenfalls nach der Kaustifizierung, erneut dem Kochprozess rückgeführt wird.

Claims

20 1. A process for the production of pulp from wood and annual plants using as digesting liquor a solution of sodium hydroxide with addition of anthraquinone and/or its derivates, characterized in that the digesting liquor possibly contains alcali salts of aromatic and/or aliphatic carboxylic acids and/or organic sulfonic acids, and that the recovery of the digesting chemicals is carried out by a partial oxidation in liquid phase of the lignin, the hemicelluloses and the sugars to carbonates and bicarbonates, using air, oxygen, or a mixture of both, without the anthraquinone and/or its derivates, the aliphatic carboxylates in particular sodium acetate, and the hydrotropic salts when present, being substancially oxidized, followed by the conversion of the bicarbonates into carbonates by heating, and the recausticizing of the carbonates with calcium oxyde or calcium hydroxide.

30 2. A process according to claim 1, characterized in that the used cooking liquor presents the following composition:
35 a) 3 to 30 weight % of free sodium hydroxide with respect to the weight of the air dried wood or annual plants, preferably 15 to 25 weight % of free sodium hydroxide, and
b) 2 to 70 weight % of alkali salts of one or several organic sulfonic acids and/or aromatic and/or aliphatic carboxylic acids with respect to the weight of the air dried raw material, preferably 20 to 45 weight % of these salts, and
c) 0.05 to 2 weight % of anthraquinone with respect to air dried material, preferably 0.7 to 1.5 weight %.

40 3. A process according to claims 1 and 2, characterized in that the following products can be used as organic sulfonic acid salts, respectively as aromatic, respectively aliphatic carboxylic acid salts, either alone or in mixtures: The sodium or potassium salts of: benzenesulfonic acid, toluenesulfonic acid, o-, m-, p-xylesulfonic acid, cymenesulfonic acid and homologous chemicals, benzoic acid, phthalic acid, formic acid, acetic acid.

45 4. A process according to claim 1, characterized in that the digesting process can be carried out:

- a) in a continuous process, or
b) in a discontinuous process, where the following conditions are complied with:

- digesting temperature between 120°C and 200°C, preferably between 160°C and 190°C,
- residence time between 30 min. and 3 hours, preferably between 90 and 150 min., and
- a pressure which is set by the steam pressure at the corresponding temperatures.

50 5. A process according to claim 1, characterized in that partial oxidation in liquid phase is carried out:

- a) after separation of the lignin by precipitation with mineral acids, in particular carbon dioxide, or
b) after separation of the lignin by precipitation with carboxylic acids, in particular acetic acid, or
c) without separation of the lignin.

55 6. A process according to claims 1 and 5, characterized in that a partial oxidation in liquid phase is carried out after separation of hemicelluloses by ultrafiltration and/or by extraction with resins.

7. A process according to claims 1, 5 and 6, characterized in that the energy released through the partial wet oxidation is used:

- 5 a) for the pulp digesting process, or
- b) for the pulp bleaching process, or
- c) for concentration by evaporation, in order to obtain the recovered digesting chemicals in the concentration needed for the digesting process.

10 8. A process according to claim 1, characterized in that the partial oxidation in aqueous phase is carried out at the following conditions:

- 15 a) temperatures of 120°C to 350°C, preferably of 180°C to 300°C,
- b) a pressure of 20 to 300 bar, preferably of 120 to 250 bar,
- c) a residence time in the reactor of 1 to 120 min., preferably of 5 to 60 min.,
- d) under addition of air, oxygen or mixtures of both, and
- e) in a continuous or a discontinuous process.

20 9. A process according to claims 1, 5, 6 and 8, characterized in that a part of the aliphatic carboxylic acids which are produced in the digesting process and in the wet oxidation are separated from the recausticized solution in form of their sodium salts, in particular sodium acetate, for further use outside of the pulp digesting process, and in that a quantity of alcali corresponding to the crystallized salts is added.

25 10. A process according to claim 1, characterized in that anthraquinone and/or its derivatives is used in addition to the sodium hydroxide without sulfonic acid salts and is returned back to the digesting process after wet oxidation, possibly after recausticizing.

Revendications

30 1. Procédé de fabrication de pâte de bois et de plantes annuelles utilisant comme liqueur de cuisson une solution de soude caustique avec addition d'anthraquinone et/ou ses dérivés, caractérisé par le fait que la liqueur de cuisson contient éventuellement des sels alcalins d'acides carboxyliques aromatiques et/ou aliphatiques et/ou des acides sulfoniques organiques, et que la récupération des produits chimiques de cuisson est effectuée par oxydation partielle en phase liquide de la lignine, des hémicelluloses et des sucres en carbonates et bicarbonates, en utilisant de l'air, de l'oxygène ou un mélange des deux, sans que l'anthraquinone et/ou ses dérivés, les carboxylates aliphatiques, en particulier l'acétate de sodium, ainsi que les sels hydrotropiques s'ils sont présents, soient substantiellement oxydés, suivi de la conversion des bicarbonates en carbonates par chauffage, et de la caustification des carbonates par de l'oxyde de calcium ou de l'hydroxyde de calcium.

40 2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que la liqueur de cuisson utilisée présente la composition suivante:

- 45 a) 3 à 30 % en poids de soude caustique libre par rapport au poids du bois ou des plantes annuelles séchés à l'air, de préférence 15 à 25 % en poids de soude caustique libre, et
- b) 2 à 70 % en poids de sels alcalins d'un ou de plusieurs acides organiques sulfoniques et/ou d'acides carboxyliques aromatiques ou aliphatiques par rapport au poids de la matière première séchée à l'air, de préférence 20 à 45 % en poids de ces sels, et
- c) 0.05 à 2 % d'anthraquinone par rapport à la matière séchée à l'air, de préférence 0.7 à 1.5 % en poids.

50 3. Procédé selon les revendications 1 et 2, caractérisé par le fait que les produits suivants peuvent être utilisés comme sels d'acides organiques sulfoniques, respectivement d'acides carboxyliques aromatiques, respectivement aliphatiques, seuls ou en mélange:

Les sels de sodium ou de potassium de: l'acide benzènesulfonique, de l'acide toluènesulfonique, de l'acide o-, m-, p-xylènesulfonique, de l'acide cymènesulfonique et les produits chimiques analogues, l'acide benzoïque, l'acide phtalique, l'acide formique, l'acide acétique.

55 4. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que le procédé de cuisson peut être effectué:

- a) selon un procédé continu, ou
b) selon un procédé discontinu, où les conditions suivantes sont établies:

- une température de cuisson entre 120°C et 200°C, de préférence entre 160°C et 190°C,
- un temps de résidence entre 30 min. et 3 heures, de préférence entre 90 et 150 min., et
- une pression déterminée par la pression de vapeur aux températures correspondantes.

5 5. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que l'oxydation partielle en phase liquide est effectuée:

- 10 a) après séparation de la lignine par précipitation par un acide minéral, en particulier l'acide carbonique, ou
b) après séparation de la lignine par précipitation par des acides carboxyliques, en particulier l'acide acétique, ou
c) sans séparation de la lignine.

15 6. Procédé selon les revendications 1 et 5, caractérisé par le fait que l'oxydation partielle en phase liquide est effectuée après séparation d'hémicelluloses par ultrafiltration et/ou par extraction par des résines.

20 7. Procédé selon les revendication 1, 5 et 6, caractérisé par le fait que l'énergie libérée par l'oxydation partielle en phase liquide est utilisée:

- 25 a) pour le procédé de cuisson de la pâte, ou
b) pour le procédé de blanchiment de la pâte, ou
c) pour la concentration par évaporation, de manière à obtenir les produits chimiques de cuisson récupérés à la concentration nécessaire pour le procédé de cuisson.

25 8. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que l'oxydation partielle en phase liquide est effectuée dans les conditions suivantes:

- 30 a) une température de 120°C à 350°C, de préférence de 180°C à 300°C,
b) une pression de 20 à 300 bar, de préférence de 120 à 250 bar,
c) un temps de résidence dans le réacteur de 1 à 120 min., de préférence de 5 à 60 min.,
d) par addition d'air, d'oxygène ou un mélange des deux, et
e) selon un procédé continu ou discontinu.

35 9. Procédé selon les revendication 1, 5, 6 et 8, caractérisé par le fait qu'une partie des acides carboxyliques aliphatisques qui sont produits durant le procédé de cuisson et l'oxydation humide sont séparés de la solution caustifiée par cristallisation sous forme de leurs sels de sodium, en particulier l'acétate de sodium, en vue d'une utilisation en dehors du procédé de cuisson de la pâte, et qu'une quantité d'alcali correspondant aux sels cristallisés est ajoutée.

40 10. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que l'anthraquinone et/ou ses dérivés est utilisé comme additif à la soude caustique sans sel d'acide sulfonique et est retourné au procédé de cuisson après l'oxydation humide, éventuellement après la caustification.

45

50

55