

(12)

Patentschrift

(21) Anmeldenummer: A 809/2006

(51) Int. Cl.⁸: **D21C 3/02**

(22) Anmeldetag: 2006-05-10

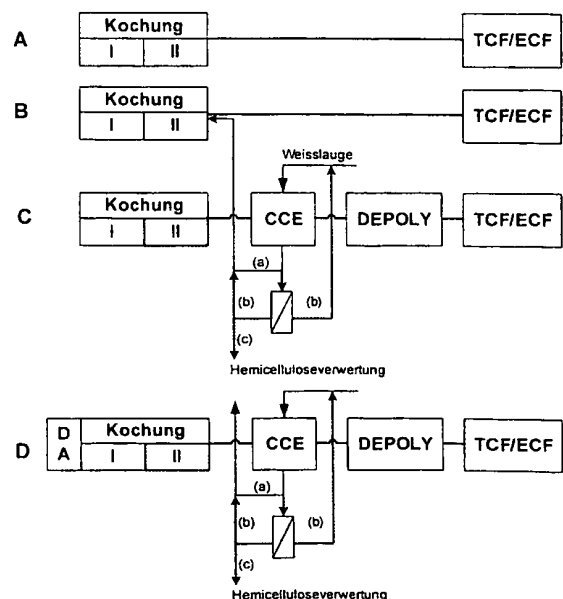
(43) Veröffentlicht am: 2009-05-15

(73) Patentanmelder:
LENZING AKTIENGESELLSCHAFT
A-4860 LENZING (AT)

(54) VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINES ZELLSTOFFES

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Zellstoffes aus einem cellulosischen Ausgangsmaterial mittels des Kraft-Verfahrens, umfassend den Schritt des Kochens des Ausgangsmaterials mit einer Kochlauge. Das erfindungsgemäße Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, dass der Kochungsschritt in zwei Stufen durchgeführt wird, wobei in der ersten Stufe eine Delignifizierung mittels einer ersten Kochlauge auf eine Kappazahl von 35 bis 70 im Fall von Nadelhölzern als Ausgangsmaterial und auf eine Kappazahl von 30 bis 60 im Fall von Laubhölzern als Ausgangsmaterial durchgeführt wird, und in der zweiten Stufe mittels einer zweiten Kochlauge die Kochung bis zum gewünschten Reinheitsgrad des Zellstoffes weitergeführt wird.

FIG. 1



Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Zellstoffes aus einem cellulosischen Ausgangsmaterial mittels des Kraft-Verfahrens.

Ein Aspekt der vorliegenden Erfindung betrifft insbesondere eine kombinierte Erzeugung von Papier- und Chemiezellstoffen.

Die kombinierte Erzeugung von Papier- und Chemiezellstoffen auf Basis der Kraftkochtechnologie ist nur dann ökonomisch attraktiv, wenn die Erlöse von Chemiezellstoffen die Nachteile der verringerten Zellstoffausbeute und Produktionskapazität im Vergleich zur Papierzellstoffherstellung überkompensieren.

Bei Einsatz von *Eucalyptus globulus* beträgt der Ausbeute- und damit Kapazitätsverlust bei der Herstellung von Chemiezellstoff (Vorhydrolyse-Kraft, P-Faktor 325) mehr als 25 % (50.8 % vs. 37.7 %, jeweils vollständig gebleichte Zellstoffe) im Vergleich zur Papierzellstoffherstellung.

Chemiezellstoffe werden überwiegend zu cellulosischen Fasern nach dem Viskose- und Lyocellverfahren weiterverarbeitet. Während der letzten Jahre hat sich die Kostenposition der Regeneratfasern gegenüber den konkurrierenden synthetischen Fasern weiter verschlechtert. Eine Verringerung der Zellstoffkosten, die den bedeutendsten Kostenfaktor darstellen, würde die Kostenposition von Regeneratfasern deutlich verbessern.

Luo et al. konnten zeigen, dass konventioneller Kraftzellstoff nach Anpassung des Durchschnittspolymerisationsgrades (DP) mittels säurehydrolytischem bzw. oxidativem Abbau zur Herstellung cellulosischer Fasern nach dem Lyocellverfahren geeignet ist [WO 99/47733].

Nachteilig wirkt sich jedoch die Anwesenheit niedermolekularer Hemicellulosenkomponenten auf das Prozessverhalten (Anreicherung nicht faserbildender Hemicellulosenanteile im Spinnbad; hoher Chemikalienaufwand für die Depolymerisation zur Einstellung des gewünschten DP) und die textilmechanischen Eigenschaften (mehr als 5 cN/tex niedrigere Festigkeit unter konditionierten Bedingungen im Vergleich zu Lyocellfasern aus Vorhydrolyse-Kraftzellstoffen) der daraus hergestellten Lyocellfasern aus.

Seit der Entwicklung der „modifizierten Kraftkochung“ zu Beginn der 1980er Jahre weiß man, dass die Absenkung der gelösten Holzinhaltsstoffkonzentration in der Endphase der Kochung eine deutliche Effizienz- und Selektivitätssteigerung bewirkt.

Um dieser Kenntnis zu entsprechen wurde vorgeschlagen, hemicellulosereiche Ablaageströme, wie sie etwa nach Beendigung der Gleichstromkochphase bei kontinuierlichen Kochverfahren (z.B.: MCC, EMCC) auftreten, dem Kochprozess zu entziehen, um sicherzustellen, dass das Konzentrationsniveau der gelösten Hemicellulosen in der weiteren Kochphase auf Werte kleiner als 10 g/l absinkt [WO 95/00698]. In einem weiteren Schritt werden die hochmolekularen Hemicellulosen mittels druckgetriebener Membrantrennverfahren weiter konzentriert, ehe sie in der Nachbleiche im Rahmen einer E-Stufe auf der Oberfläche der Zellstofffasern wiederausgefällt werden, um einerseits die Ausbeute zu erhöhen und andererseits die statische Festigkeit zu erhöhen.

Dieser Vorschlag bewirkt zwar eine verbesserte Zellstoffausbeute, der Nachteil besteht aber darin, dass der nicht adsorbierte Anteil der Hemicellulosen (Gleichgewichtsreaktion) sich unweigerlich im Bleichfiltrat anreichert, erhöhte Bleichchemikalienverbräuche verursacht und ein Teil auch ins Abwasser gelangt.

Eine weitere Anforderung an ein Zellstoffkochverfahren ist die Selektivität des Verfahrens, d.h. die Grenzviskosität des hergestellten Zellstoffes in Abhängigkeit von dessen Kappa-Zahl.

Die vorliegende Erfindung stellt sich zur Aufgabe, ein Verfahren zur Herstellung von Zellstoff zur

Verfügung zu stellen, welches in verbesserter Weise die eingangs geschilderten Probleme der Zellstoffherzeugung nach dem Kraft-Verfahren löst.

5 Diese Aufgabe wird mit einem Verfahren zur Herstellung eines Zellstoffes aus einem cellulosischen Ausgangsmaterial mittels des Kraft-Verfahrens gelöst, welches den Schritt des Kochens des Ausgangsmaterials mit einer Kochlauge umfasst und dadurch gekennzeichnet ist, dass der Kochungsschritt in zwei Stufen durchgeführt wird, wobei in der ersten Stufe eine Delignifizierung mittels einer ersten Kochlauge auf eine Kappazahl von 35 bis 70 im Fall von Nadelhölzern als Ausgangsmaterial und auf eine Kappazahl von 30 bis 60 im Fall von Laubhölzern als Ausgangsmaterial durchgeführt wird, und in der zweiten Stufe mittels einer zweiten Kochlauge die Kochung bis zum gewünschten Reinheitsgrad des Zellstoffes weitergeführt wird.

Die vorliegende Erfindung basiert somit auf dem Konzept einer zweistufigen Kraftkochung.

15 Die Aufgabe der ersten Kochstufe ist es, den Hauptteil der Bulk-Delignifizierung durchzuführen. Dabei werden erfindungsgemäß Nadelhölzer auf eine Kappazahl von 35 bis 70 bzw. Laubhölzer auf eine Kappazahl von 30 bis 60 delignifiziert.

20 Der Anteil des H-Faktors der ersten Kochstufe beträgt, bezogen auf den H-Faktor beider Kochstufen zusammen, bevorzugt 40 % bis 80 % im Fall von Nadelhölzern als Ausgangsmaterial bzw. 20 % bis 60 % im Fall von Laubhölzern als Ausgangsmaterial.

25 Der H-Faktor definiert die relative Geschwindigkeit der Lignin-Auflösung und hängt von der Kochungszeit und der Temperatur ab. Dabei drückt der H-Faktor die Kochzeit und die Kochtemperatur als eine einzige Variable aus. Es wird eine relative Reaktionsrate (unter Bezug auf eine Temperatur von 100 °C, wo die Reaktionsrate definitionsgemäß 1 beträgt), die mittels eines Arrhenius-schen Ansatzes unter Einsatz einer bestimmten Aktivierungsenergie berechnet wird, über die Zeit der Kochung integriert.

30 Bevorzugt wird beim Übergang von der ersten zur zweiten Kochstufe die erste Kochlauge durch die zweite Kochlauge ersetzt. Z.B. kann im Fall eines kontinuierlichen Kochverfahrens die Zufuhr der ersten Kochlauge gestoppt werden und gleichzeitig die Zufuhr der zweiten Kochlauge aus einem zweiten Kochlaugetank gestartet werden. Die Wahl geeigneter Durchflussraten ermöglicht dabei einen weitgehend vollständigen Eintrag der Kochlaugen während der beiden Kochphasen.

35 Die erste Kochlauge weist bevorzugt eine EA (Effektivalkali)-Konzentration von 10 g/L bis 30 g/L, bevorzugt 15 g/L bis 25 g/L, insbesondere bevorzugt 20 g/L, sowie eine Sulfidität von 50 % bis 120 %, bevorzugt 100 %, auf. Die Sulfidität S ist nach der Testmethode SCAN-N 30:85 definiert als $S = 2[HS]/([OH] + [HS])$.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform unterscheidet sich die Zusammensetzung der zweiten Kochlauge von jener der ersten Kochlauge.

45 Die Zusammensetzung der zweiten Kochlauge kann insbesondere durch Zumischung geeigneter Laugeströme den jeweiligen Anforderungen an die Zellstoffqualität angepasst werden. Prinzipiell kann man zwischen drei unterschiedlichen Laugetypen unterscheiden:

50 (a) hohe EA, niedrige S, bei weitgehend unveränderter Konzentration gelöster Stoffe (DS). Hier kann der Ausgleich der EA durch Zufuhr von Weisslauge (WL) erreicht werden. Die Verwendung einer solchen zweiten Kochlauge eignet sich besonders zur Herstellung von Standard-Papierzellstoffen.

55 (b) Hohe EA, niedrige S, verringerte DS-Konzentration. Hier kann der Ausgleich durch Zufuhr von WL und Waschfiltrat (WF) erfolgen. Die Verwendung einer solchen zweiten Kochlauge

eignet sich besonders zur Herstellung von Papierzellstoffen mit hohem Festigkeitspotenzial.

- 5 (c) Hohe EA, niedrige S, hohe hochmolekulare Hemicellulosenkonzentration. Dazu kann insbesondere das Filtrat einer angeschlossenen Kaltalkaliextraktionsstufe (CCE-Stufe) oder das Retentat eines nanofiltrierten CCE-Filtrates zugeführt werden. Die Verwendung einer solchen zweiten Kochlauge eignet sich besonders zur Herstellung von Hochausbeute-Papierzellstoffen mit erhöhtem Hemigehalt.
- 10 Bevorzugt kann die zweite Kochlauge mit einer Lauge ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus dem Filtrat einer nachfolgenden Waschstufe, einer Weisslauge aus der Kaustifizierung, der Presslauge aus einer Kaltalkaliextraktionsstufe und dem Retentat eines an einer Presslauge aus einer Kaltalkaliextraktionsstufe durchgeführten Membrantrennverfahrens angereichert sein.
- 15 Bevorzugt werden im erfindungsgemäßen Verfahren beide Kochstufen in Form einer kontinuierlichen Batch-Kochung (CBC) durchgeführt. Die CBC-Technologie ist z.B. aus der EP 0 891 438 B1 sowie aus *Wizani, W., et al. "CBC - Continuous batch cooking. The revolution in kraft cooking" in Pulping process and product quality conference, 2000, Boston, MA, USA, bekannt. Diese Technologie bietet eine höhere Flexibilität bezüglich der Gestaltung der zweiten*
- 20 *Kochstufe. Im Falle modifizierter kontinuierlicher Kochverfahren bietet sich die Zugabe von entweder hemicellulose-reicher oder hemicellulose-armer Kochlauge in der Gegenstromkochzone (MCC- und EMCC/ITC-Kochverfahren) oder in der erweiterten Kochzone (EMCC/ITC-Kochverfahren) an.*
- 25 In einer weiteren bevorzugten Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird das Ausgangsmaterial vor der ersten Kochstufe einer Dampfbehandlung ausgesetzt. Diese Variante dient insbesondere zur Herstellung von Hochausbeute-Chemiezellstoffen für die Weiterverarbeitung zu Viskose- oder Lyocellfasern.
- 30 Zur Dampfbehandlung wird das Ausgangsmaterial bevorzugt bei einer Temperatur von 150 bis 180 °C mit Mitteldruckdampf behandelt.

In an sich bekannter Weise kann das Ausgangsmaterial vor der ersten Kochstufe einer Imprägnierung unterzogen werden. Wenn auch eine Dampfbehandlung durchgeführt wird, findet die

35 Imprägnierung nach der Dampfbehandlung statt.

Bei Anwendung der CBC-Technologie entsprechen die Schritte Imprägnierung und Heißverdrängung (d.h. die Verdrängung der Imprägnierlauge durch Kochlauge) den in der CBC-Technologie geläufigen Verfahren.

40 Im erfindungsgemäßen Verfahren können beide Kochstufen und ggf. die Dampfbehandlung und/oder die Imprägnierung des Ausgangsmaterials in demselben Kocher durchgeführt werden.

Die erfindungsgemäß hergestellten Kraftzellstoffe können zur Erreichung der erforderlichen Reinheits- und Weissgrade in an sich bekannter Weise einer TCF- oder ECF-Bleiche unterzogen werden. Es zeigt sich, dass die erfindungsgemäß zweistufig gekochten Zellstoffe eine hohe Bleichbarkeit aufweisen. Erfindungsgemäß hergestellte Papierzellstoffe können daher unter sehr milden Bedingungen gebleicht werden, wodurch die Festigkeitseigenschaften kaum beeinträchtigt werden.

50 Insbesondere bei Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Herstellung von Chemiezellstoffen ist es günstig, wenn der durch die Kochung erhaltene Zellstoff im Zuge der Weiterbehandlung einer Kalt-Alkali-Extraktion (CCE) unterworfen und dadurch veredelt wird.

55 In diesem Fall kann zumindest ein Teil der in der Kalt-Alkali-Extraktionsstufe entstehenden

Presslauge der zweiten Kochlauge des erfindungsgemäßen Kochverfahrens zugemischt werden. Dies eignet sich, wie oben unter (c) dargestellt, insbesondere bei einem Verfahren zur Herstellung von Hochausbeute-Papierzellstoffen mit erhöhtem Hemicellulose-Gehalt.

5 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform kann ein Teil der in der Kalt-Alkali-Extraktionsstufe entstehenden Presslauge mittels eines Membrantrennverfahrens, vorzugsweise einer Nano- oder einer Ultrafiltration gereinigt werden und zumindest ein Teil des Retentates des Membrantrennverfahrens der zweiten Kochlauge zugemischt werden.

10 Die Reinigung der Presslauge eines CCE-Verfahrens mittels eines Membrantrennverfahrens ist in der WO 2005/118923 beschrieben. Das dabei anfallende Retentat enthält die gesamte Menge der in der Presslauge befindlichen Beta-Cellulose und mehr als die Hälfte der Gamma-Cellulose. Im Fall von Laubholzzellstoffen besteht die Beta-Celluloselösung aus fast reinem Xylan.

15 Das Membrantrennverfahren kann zweistufig durchgeführt werden, wobei zwischen den beiden Trennstufen eine Verdünnung des Retentates der ersten Stufe mit Wasser durchgeführt wird.

20 Dabei kann in der zweiten Stufe eine Nanofiltration des verdünnten Retentates oder auch eine Dialyse des Retentates der ersten Stufe durchgeführt werden. In beiden Fällen wird durch diesen Schritt die NaOH-Rückgewinnung erhöht, bei gleichzeitiger Konzentrierung der Hemicellulosenphase.

25 Anstelle oder zusätzlich zur Rückführung des Retentates zur zweiten Kochlauge können aus zumindest einem Teil des Retentates des Membrantrennverfahrens die darin enthaltenen Hemicellulosen, insbesondere Xylane, gewonnen werden. In der US 2005/0203291 wird ein Verfahren zur Gewinnung von Xylanen aus einer an Xylanen reichen Phase beschrieben.

30 Im Unterschied zu diesem bekannten Verfahren, werden in einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ausfällbare Hemicellulosen, insbesondere die Xylane, aus dem Retentat des Membrantrennverfahrens mittels einer umgekehrten Fällung gewonnen.

35 Zur umgekehrten Fällung wird bevorzugt ein Agens aus der Gruppe bestehend aus Mineralsäuren, CO₂ und ein- oder mehrwertigen Alkoholen eingesetzt. Der Sedimentationsrückstand kann anschließend durch geeignete Anlagen (z.B. eine Waschpresse) gewaschen und mechanisch entwässert werden.

40 Die so gewonnenen Xylane können zumindest teilweise zu Xylo-Oligosacchariden weiterverarbeitet werden. Xylooligosaccharide haben verschiedene Anwendungsmöglichkeiten, z.B. als präbiotisch wirksames Nahrungsmitteladditiv.

Zur Herstellung dieser Xylo-Oligosaccharide kann bevorzugt ein Verfahren ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Hydrothermolyse und Enzymatischer Hydrolyse durchgeführt werden.

45 Eine weitere bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist dadurch gekennzeichnet, dass an dem durch die Kochung erhaltenen Zellstoff im Zuge der Weiterbehandlung zusätzlich zu einem allfällig durchgeführten Bleichschritt eine Behandlung zur Einstellung des Polymerisationsgrades (DP) durchgeführt wird.

50 Die Behandlung ist bevorzugt aus der Gruppe bestehend aus oxidativen Bleichverfahren, säurehydrolytischen Verfahren und Elektronenbestrahlungsverfahren ausgewählt.

55 Der DP-Abbau von Zellstoffen auf ein gewünschtes DP-Niveau kann sowohl durch chemisch-oxidative Weise als auch durch Elektronenbestrahlung erfolgen. Als Oxidationsmittel für den DP-Abbau eignen sich am besten Hypochlorit- oder Ozonbehandlungen. Nachteilig bei

chemisch-oxidativen Verfahren ist, dass aufgrund beschränkter Zugänglichkeit (der Oxidationsmittel) in die kristallinen Bereiche der Kettenabbau sehr heterogen verläuft, wodurch die Molmassenverteilung deutlich breiter verbleibt als es einem statistischen Abbau entspräche.

- 5 Die Elektronenbestrahlung zeigt dagegen einen weitgehend statistischen Abbau, sodass die Polydispersität der Molmassenverteilung mit fortschreitendem DP-Abbau deutlich stärker abnimmt als im Falle chemisch-oxidativer Abbauprozesse, wie am Beispiel der Ozonbehandlung gezeigt werden konnte.
- 10 Die Elektronenbestrahlung von Zellstoffen zur DP-Einstellung ist an sich bekannt und wurde bereits von vielen Arbeitsgruppen untersucht [z.B. Kukiela, A., et al., *Electron-beam treatment of cellulose pulps for production derivatives*. Zeszyty Naukowe Politechniki Slaskiej, Chemia, 2001. **146**: p. 117-120; Iller, E., et al., *Electron-beam stimulation of the reactivity of cellulose pulps for production of derivatives*. Radiation Physics and Chemistry, 2002. **63**: p. 253-257; Stepanik, T.M., D.E. Ewing, and R. Whitehouse, *Electron treatment of wood pulp for the viscose process*. Radiation Physics and Chemistry, 2000. **57**: p. 337-379].
- 15

20 In diesen Arbeiten gehen die Autoren davon aus, dass die Elektronenbestrahlung als Ersatz für die alkalische Vorreife von Fertiggelbstoffen eingesetzt wird. Nachdem die Elektronenbestrahlung im Zellstoff sehr reaktive Gruppen hinterlässt (Carbonylgruppen), bewirkt aber eine nachfolgende alkalische Behandlung einen weiteren starken DP-Abbau und die Bildung chromophorer Strukturen in der Alkalicellulose.

25 Noch ungünstiger wirkt sich der Einsatz von bestrahltem Zellstoff im Lyocellprozess aus. Hier induzieren die reaktiven Gruppen Abbaureaktionen des Lösungsmittels NMMO, deren Abbauprodukte wiederum die Celluloseschädigung fortsetzen. Dies ist einer der Gründe, warum die DP-Einstellung mittels Elektronenbestrahlung bislang in der Praxis nicht durchgeführt wird.

30 Die vorliegende Erfindung umgeht dieses Problem, indem die Zellstoffe an beliebigen Positionen der Faserlinie, d.h. während des Herstellungsverfahrens des Zellstoffes, ausgehend vom ungebleichten Zellstoff bis vor der letzten Bleichstufe, einer Elektronenbestrahlung („EBeam“-Behandlung) ausgesetzt werden.

35 Die Elektronenbestrahlung des Zellstoffes kann bevorzugt so durchgeführt werden, dass der Zellstoff in einer Stoffdicke von zumindest 35 %, bevorzugt 40-50 % und in einer Schichtdicke von 2 bis 6 mm, bevorzugt 3 bis 4 mm, vorliegt sowie eine Beschleunigungsspannung von weniger als 2,5 MeV eingesetzt wird.

40 Schichtdicken zwischen 2 und 6 mm können auch mit niedrigen Beschleunigungsspannungen weitgehend homogen durchstrahlt werden können. Der im Zellstoffvlies vorhandene Wasseranteil muss natürlich bei der Wahl der Bestrahlungsdosis berücksichtigt werden. Die für einen bestimmten DP-Abbau erforderliche Dosis erhöht sich bei einer Stoffdicke von 50 % grob um das Doppelte.

45 Eine weitere günstige Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, dass nach der Behandlung zur Einstellung des Polymerisationsgrades eine alkalisch-oxidative Behandlung, bevorzugt eine alkalische Peroxidbehandlung, durchgeführt wird.

50 Insbesondere durch eine Elektronenbestrahlung entstandene labile Gruppen werden durch diese nachfolgende alkalische Peroxidstufe stabilisiert und können daher keine nachteilige Wirkung auf die Weiterverarbeitungsprozesse ausüben können. In einer Peroxid(P)-Stufe nach einer EBeam-Stufe werden die Carbonylgruppen größtenteils zu Carboxylgruppen oxidiert. Dabei entstehen kurzkettige Verbindungen mit stark chromophoren Gruppen, die ins Bleichfiltrat ausgewaschen werden. Die hochmolekularen, oxidierten Rückstände liegen größtenteils als Aldonsäuregruppen vor und sind somit nachfolgenden alkalischen Behandlungen gegenüber stabil.

55

Nachfolgend sind typische Verfahrenskonzepte bei Einsatz einer Elektronenbestrahlung angeführt:

TCF-Bleichsequenz:

5

W-EBeam-OP-A-Z-P; W-EBeam-OP-A-P, W-EBeam-OP-P, W-OP-A-Z-EBeam-P, W-OP-A-EBeam-P, W-OP-EBeam-P.

ECF-Bleichsequenz:

10

W-EBeam-OP-D-E-P; W-EBeam-OP-D-E-D, W-EBeam-D-E-D, W-D-E-EBeam-P

Dabei bedeuten die verwendeten Abkürzungen: W... Wäsche, OP... peroxidverstärkte Sauerstoffdelignifizierung, E... alkalische Extraktion, D... Chloridioxidstufe, Z... Ozonstufe, P... alkalische Peroxidstufe.

15

Die vorliegende Erfindung wird im Folgenden anhand der Figuren und Beispiele näher erläutert.

Figur 1 zeigt ein Schema des Grundkonzeptes des erfindungsgemäßen Verfahrens und seiner Anwendungsmöglichkeiten.

20

Figur 2 zeigt einen Plot von Grenzviskosität vs. Kappazahl von ein- und zweistufigen CBC-Kochungen von Fichtenholz.

In der Figur 3 sind Temperatur- und Hydroxidionenprofile von ein- und zweistufigen Nadelholz-CBC-Kochungen dargestellt.

25

Figur 4 zeigt einen Plot von Gesamtausbeute vs. Kappazahl von ein- und zweistufigen *Eucalyptus globulus*-CBC-Kochungen mit und ohne Hemicellulosenanreicherung.

30

Figur 5 zeigt einen Plot von Grenzviskositätszahl vs. Kappazahl von ein- und zweistufigen *Eucalyptus globulus*-CBC Kochungen mit und ohne Hemicellulosenanreicherung.

Figur 6 zeigt die Molmassenverteilung von *Eucalyptus-globulus*-Kraftzellstoffen.

35

Figur 7 zeigt den Vergleich der Molmassenverteilung eines CBC*-Zellstoffes mit einem VISCBC Zellstoff.

Figur 8 zeigt die Festigkeiten von aus verschiedenen Zellstoffen hergestellten Normal-Viskosefasern im konditionierten Zustand.

40

Figur 9 stellt den Einfluss der Ozoneinsatzmenge und der Strahlendosis auf den DP-Abbau unterschiedlich vorbehandelter CBC- und LH-Sulfit-Zellstoffe dar.

Figur 10 zeigt die Molmassenverteilung eines mittels EBeam und Ozon auf eine GVZ von 440 ml/g abgebauten CBC-Zellstoffes.

45

Figur 11 zeigt die Molmassenverteilung eines aus einem CCE-Filtrat durch umgekehrte Fällung in Mineralsäure isolierten Xylans.

50

Die vorliegende Erfindung basiert auf einem zweistufigen Kraftprozess, der flexibel zur Herstellung sämtlicher chemischer Zellstoffqualitäten (vom Hochausbeute-Papier zum hochreinen Chemiezellstoff) eingesetzt werden kann.

In der Figur 1 sind das Grundkonzept des erfindungsgemäßen Verfahrens und seine verschie-

55

denden Anwendungsmöglichkeiten schematisch dargestellt.

In seiner grundlegendsten Form (Variante A) kann das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung eines Papierzellstoffes mit hohem Festigkeitspotenzial eingesetzt werden: Dazu wird das erfindungsgemäße zweistufige Kraftverfahren (als Batch- oder z.B. CBC-Verfahren) mit einer TCF- oder ECF-Bleichsequenz kombiniert. Die erfindungsgemäße Zweistufenfahrweise ermöglicht eine optimale Anpassung der Kochbedingungen an die jeweiligen Erfordernisse.

Die Variante B zeigt das Konzept der Herstellung eines Hochausbeute-Papierzellstoffes (Zellstoff mit erhöhtem Hemicellulosegehalt): Das Verfahren verläuft dazu grundsätzlich gleich wie in Variante A. Die Kochlauge für die zweite Stufe der Kochung wird aber hier mit hochmolekularer Hemicellulose aus hemicellulosereicher Lauge angereichert. Diese hemicellulosereiche Lauge kann insbesondere aus einem CCE-Prozess stammen, der in einem mit dem Verfahren B gekoppelten Verfahren C zur Herstellung eines Hochausbeute-Lyocellzellstoffes durchgeführt wird. Die hemicellulosereiche Lauge kann z.B. (a) das CCE-Filtrates oder (b) das Retentates eines nanofiltrierten CCE-Filtrates sein.

Die bereits erwähnte Variante C in der Figur 1 führt zu einem Hochausbeute-Lyocellzellstoff zur Herstellung von Lyocellfasern mit den höchsten textilmechanischen Festigkeitseigenschaften: Das Grundschema verläuft gemäß Variante A. Der gekochte Zellstoff wird aber hier, entweder direkt nach Wäsche und Sortierung oder nach jeder Bleich-, bzw. Depolymerisationsstufe („DEPOLY“), vorzugsweise nach einer O-Stufe, in einer CCE-Veredelungsstufe behandelt.

Im Verbund mit einer dazu parallel erfolgenden Papierzellstoffproduktion, siehe Schema B, kann CCE-Filtrat zur Aufstärkung von Weisslauge, vorzugsweise in der zweiten Kochstufe, eingesetzt werden.

Bei fehlender oder zu niedriger Papierzellstoffproduktion kann die Lauge nach Reinigung mittels Nanofiltration rezykliert werden. Das Permeat (b) wird zur CCE-Stufe rückgeführt, aus dem Retentat (c) können Hemicellulosen gewonnen werden.

Die Variante D in Figur 1 zeigt ein Verfahren zur Herstellung von Hochausbeute-Dissolvingzellstoffen, das ist insbesondere (a) Viskosezellstoff für Fasern mit hohen textilmechanischen Eigenschaften, (b) alle übrigen Dissolvingzellstoffe, die zu Celluloseester- oder Ether derivatisiert werden.

Das Grundschema verläuft gemäß Variante C. Zur Verbesserung der Zellstoffreaktivität wird das Holz einer Dampfaktivierungsbehandlung (DA-Stufe) unterzogen, bei der die Verbundstruktur des Holzes stark aufgelockert wird, mit dem Ziel, in der nachfolgenden alkalischen Kochung die niedermolekularen Hemicellulosen selektiv abzutrennen.

Beispiele

Beispiel 1 - Zweistufige CBC-Kochung von Fichtenholz

Fichtenholz wird in einem 10.8 l großen Versuchskocher nach dem CBC-Verfahren (continuous batch cooking) zu Zellstoff mit Kappazahlen zwischen 16 und 42 gekocht. Die einstufige Referenzkochung weist folgende Bedingungen auf:

Imprägnierung: $[\text{OH}^-] = 0.37 \text{ mol/l}$, $[\text{HS}^-] = 0.22 \text{ mol/l}$; mittlere Temperatur 120°C , 30 min (Füllrichtung von unten nach oben)
 Aufheizung: Verdrängung der Imprägnierlauge durch voreingestellte Kochlauge (Verdrängungsrichtung von oben nach unten). Nach 28 min. wird die Zieltemperatur von 160°C erreicht
 Kochstufe: Kochlauge wird von oben nach unten in einer Durchflussmenge des 2-fachen

des Kochervolumens pro Stunde durch den Kocher gepumpt: 160 °C, [OH-] = 0.62 mol/l, [HS-] = 0.30 mol/l, H-Faktoren: 800 - 1600.

Imprägnierung und Aufheizung der erfindungsgemäßen zweistufigen CBC-Kochung wurden analog der einstufigen Variante durchgeführt.

Kochstufe 1: 160 °C, [OH-] = 0.48 mol/l, [HS-] = 0.48 mol/l, H-Faktor = 750 = konstant
Kochstufe 2: 160 °C, [OH-] = 0.62 mol/l, [HS-] = 0.32 mol/l, der H-Faktor wurde von 100 - 600 variiert.

Es wurden zwei Varianten der zweistufigen CBC-Kochung durchgeführt, deren Unterschied lediglich in der Konzentration gelöster Stoffe bestand:

- a) DS ~ 80 g/l (Standard)
- b) DS ~ 40 g/l (Low Solid-CBC)

Die Versuchsergebnisse sind in der Figur 2 anhand eines Selektivitätsplots (Grenzviskositätszahl vs. Kappazahl) zusammengefasst. Die Ergebnisse zeigen, dass die bereits hohe Selektivität der einstufigen CBC-Kochung durch die beiden Zweistufenvarianten weiter verbessert werden kann.

In der Figur 3 sind Temperatur- und Hydroxidionenprofile der oben beschriebenen ein- und zweistufigen Nadelholz-CBC-Kochungen dargestellt.

Wie in Figur 3 gezeigt, entsteht durch eine zweistufige Fahrweise - im Falle gleicher Delignifizierungsgrade - keine Verlängerung der Kochzeit. Die Hydroxidionenkonzentration im Kocherauslauf zeigt einen raschen Anstieg im Verlauf der zweiten Kochstufe und erreicht bereits zur Hälfte der gewählten Kochzeit die Zielkonzentration.

Beispiel 2 - Zweistufige CBC-Kochung von *Eucalyptus globulus*

Eucalyptus globulus wird in einem 10.8 l großen Versuchskocher nach dem CBC-Verfahren (continuous batch cooking) zu Zellstoff mit Kappazahlen zwischen 13 und 28 verarbeitet.

Die einstufige Referenzkochung (one-stage) weist folgende Bedingungen auf:

Imprägnierung: [OH-] = 0.38 mol/l, [HS-] = 0.25 mol/l; mittlere Temperatur 120 °C, 30 min (Füllrichtung von unten nach oben)
Aufheizung: Verdrängung der Imprägnierlauge durch voreingestellte Kochlauge (Verdrängungsrichtung von oben nach unten). Nach 30 min. wird die Zieltemperatur von 155 °C erreicht.
Kochstufe: Kochlauge wird von oben nach unten in einer Durchflussmenge des 2-fachen des Kochervolumens pro Stunde durch den Kocher gepumpt: 155 °C, [OH-] = 0.65 mol/l, [HS-] = 0.34 mol/l, H-Faktoren: 200 - 500.

Imprägnierung und Aufheizung der zweistufigen CBC-Kochung (two-stage) wurden analog der einstufigen Variante durchgeführt.

Kochstufe 1: 155 °C, [OH-] = 0.46 mol/l, [HS-] = 0.37 mol/l, H-Faktor = 180 = konstant
Kochstufe 2: 155 °C, [OH-] = 0.62 mol/l, [HS-] = 0.37 mol/l, der H-Faktor wurde von 100 bis 400 variiert.

In einer zweiten Variante wurde die Kochlauge der zweiten Stufe mit dem hemireichen Filtrat einer CCE-Behandlung hergestellt.

Die Bedingungen in der Kochstufe 2 wurden dabei folgendermaßen eingestellt: 155 °C, [OH⁻] = 0.37 mol/l, [HS⁻] = 0.16 mol/l, beta-Cellulosekonzentration (aus CCE-Filtrat) = 10 g/l, H-Faktor = 150 - 400.

- 5 Wie aus der Figur 4 ersichtlich, konnte die Ausbeute im gesamten Kappzahlbereich sowohl für die „einfache“ Zweistufenvariante („two-stage“) als auch für die mit Hemicellulose verstärkte Zweistufenvariante („hemi-add“) im Vergleich zur einstufigen Betriebsweise deutlich verbessert werden.
- 10 Der Vorteil der zweistufigen Verfahrensführung zeigt sich auch bei der Aufschlusselektivität, die in Figur 5 als Plot Grenzviskositätszahl vs. Kappzahl dargestellt ist.

Es fällt auf, dass die Kochselektivität, sprich die Grenzviskosität bei einer bestimmten Kappzahl, nach sämtlichen CBC-Kochungen im Vergleich zu konventionell hergestellten *Eucalyptus globulus*-Kochungen sehr hoch ist.

Beispiel 3 - Herstellung von Hochausbeute-Chemiezellstoffen für die Weiterverarbeitung zu Viskose- und Lyocellfasern

- 20 Das Holz wurde vor Beginn der CBC-Kochung einer Dampfaktivierung (DA) ausgesetzt, indem der Kocherinhalt mit Hilfe von Mitteldruckdampf auf eine Temperatur von ca. 165 °C gebracht wurde.

25 Die Kombination der Prozesse DA+CBC wird in der Folge zur besseren Kennzeichnung „CBC“ bezeichnet. CBC*-Zellstoff wurde nach einer O-Delignifizierung kaltalkaliextrahiert, mit dem Ziel, die alkalilöslichen Hemicellulosen zu entfernen. Die DP-Einstellung erfolgte im Rahmen der Nachbleiche durch eine Ozonbehandlung (Z). Die nachfolgende P-Bleiche diente zur Stabilisierung der Cellulose und zur Einstellung des gewünschten Endweissgrades. Als Referenzzellstoff wurde ein Vorhydrolyse-Kraftzellstoff mit Hilfe der „VISCBC“-Technologie hergestellt (modifizierter Visbatch-Prozess, siehe *Wizani, W., et al. "CBC - Continuous batch cooking. The revolution in kraft cooking" in Pulping process and product quality conference, 2000, Boston, MA, USA*).

Die nachstehende Tabelle 1 zeigt die wichtigsten Kenndaten der ungebleichten Zellstoffe.

- 35 Tab. 1: Charakterisierung der ungebleichten E. globulus-Zellstoffe: CBC*-Zellstoff (Papierzellstoff) und VISCBC-Kochverfahren, als Referenz für einen herkömmlichen Chemiezellstoff.

Parameter		CBC* VISCBC		
		Holz	#134	#141/142
P-Faktor			0	490
Ausbeute, sortiert	%	100,0	52,9	37,2
Celluloseausbeute	% Holz	46,1	41,0	34,9
Kappzahl			13,1	6,0
Grenzviskosität	ml/g		1281	963
Weissgrad	% ISO		37,7	42,8
R18-20 °C	% Zellstoff		92,6	96,9
R18-50 °C	% Zellstoff		84,4	96,2
Xylan	% Zellstoff	16,0	18,4	3,1
	% Holz	16,0	9,7	1,1

- 55 Der P-Faktor drückt dabei die Intensität der Vorhydrolyse aus. Die Berechnung beruht auf dem

selben Konzept wie beim H-Faktor, wobei eine unterschiedliche Aktivierungsenergie (123 kJ/mol) eingesetzt wird.

Die Ausbeute (Cellulosegehalt) des CBC*-Zellstoffes war um 15.7 %-Punkte (6.1 %-Punkte) höher als im Vergleich zum VISCBC-Referenzzellstoff (siehe Tab. 1).

Die CBC*- und VISCBC-Zellstoffe wurden anschließend mit Hilfe einer OZP-TCF-Sequenz fertiggebleicht. Zur Verringerung der niedermolekularen Hemicellulosen wurden die CBC*-Zellstoffe nach einer O-Delignifizierung kaltalkaliextrahiert (CCE-Stufe).

Die CCE-Behandlung wurde bei zwei verschiedenen NaOH-Konzentrationsniveaus, 50 g/l und 100 g/l, durchgeführt. Als Alkaliquelle diente Weisslauge mit einer Sulfitität von 26 %. Alle anderen Bedingungen, wie Temperatur (30 °C), Verweilzeit (30 min) und Stoffdichte (10 %) wurden bei beiden Versuchen konstant gehalten.

Die Nachbleiche erfolgte mit Hilfe einer Z-P-Sequenz bei allen Zellstoffen, wobei die Aufgabe der Ozonbleiche in erster Linie darin bestand, den DP auf das Niveau für Regeneratzellstoffe einzustellen (DPv 950 - 1200, entspricht einer Grenzviskositätszahl GVZ von 420 - 500 ml/g). Die wesentlichsten Prozess- und Zellstoffdaten (im Rahmen der Zellstoffbleiche) sind in der nachstehenden Tabelle 2 aufgelistet.

Tab. 2: Charakterisierung der gebleichten Hochausbeute E. globulus-CBC*-CCE-Chemiezellstoffe und als Referenz einen gebleichten VISCBC-Chemiezellstoff.

Parameter	Einheiten	CBC*-Referenz			CBC*-CCE50				CBC*-CCE100				VISCBC-Referenz		
		O	Z	P	O	CCE	Z	P	O	CCE	Z	P	O	Z	P
Bedingungen															
Temperatur	°C	110	50	80	110	30	50	70	110	30	50	70	110	50	80
Verweilzeit	min	60		240	60	30		120	60	30		120	60		300
Stoffdichte	%	12	10	10	12	10	10	10	12	10	10	10	12	10	10
NaOH-Einsatz	kg/t	25		12	25			6	25			6	25		9,3
NaOH-Konzentration	g/l					50				100					
O ₂ -Partialdruck	bar	10			10				10				10		
Ozoneinsatz	kg/t		11.87				6,8				3,5			2,8	
Peroxideinsatz	kg/t			10				5				5			6
Zellstoffparameter															
Gesamtausbeute	%/Holz	51,7	50,83	50,3	51,7	47,1	46,9	46,6	51,7	45,2	45,1	44,9	36,6	36,4	36,2
Kappazahl		7,7	1,2	0,5	7,7	4,5	0,5	0,3	7,7	2,9	0,4	0,3	1,8	0,4	0,2
Weissgrad	%ISO	66,4	84	89,0	66,4		90,2	92,5	66,4		91,4	93,6	70,2	88,2	92,4
Grenzviskosität	ml/g	893	498	470	893	984	490	475	893	1026	490	465	650	490	455
R18-20	%			93,1		96,1		96,4		98,7		97,8			97,0
Xylan	%			17,3		9,6		9,3		4,7		4,2			2,9

Aus Tabelle 2 geht klar hervor, dass die CCE-behandelten CBC*-Zellstoffe ein R18-Niveau aufweisen, das im Bereich hochveredelter Vorhydrolyse-Kraftzellstoffe (VISCBC-Referenz) liegt. Die Ausbeute dagegen liegt bei den gebleichten CBC*-CCE-Stoffen um 8.7-10.4 %-Punkte höher als beim Referenzzellstoff.

Der Ausbeutevorteil ist überwiegend auf den höheren Cellulosegehalt zurückzuführen. Der höhere Xylangehalt (alkaliresistent) der CBC*-CCE-Zellstoffe trägt ebenfalls zur höheren

Ausbeute bei, wobei dieser Anteil mit zunehmender NaOH-Konzentration in der CCE-Stufe abnimmt.

Eine einfache Bilanz zeigt, dass die CCE-Behandlung sehr selektiv die nicht-cellulosischen Polysaccharide entfernt, während eine intensive Vorhydrolyse auch einen massiven Celluloseabbau verursacht.

Ein wichtiges Kriterium für die Beurteilung von Chemiezellstoffen, speziell im Hinblick auf deren Weiterverarbeitungseigenschaften, ist die Molmassenverteilung.

Die Molmassenverteilung von *Eucalyptus-globulus*-Kraftzellstoffen ist in der Figur 6 dargestellt.

Der obere Teil der Figur 6 zeigt ungebleichte CBC-Zellstoffe, welche nach einem zweistufigen CBC-Kochprozess hergestellt wurde. Dabei beziehen sich die Bezeichnungen „CBC-two-stage“ „CBC hemi-add“ auf die gemäß Beispiel 2 hergestellten Zellstoffe mit und ohne Hemicelluloseanreicherung. Die Kurve „ β -Xylan“ bezieht sich auf isoliert aus der CCE-Stufe isoliertes Xylan.

Der untere Teil der Figur 6 stellt folgende Zellstoffe dar:

- (a) CBC*: ungebleichter CBC-Zellstoff nach Dampfaktivierung
- (b) CBC*depoly: CBC* nach TCF-Bleiche
- (c) CBC*-CCE: CBC* nach CCE-Behandlung bei 100 g/l NaOH Konzentration
- (d) (c) TCF-gebleicht.

Die Molmassenverteilung wurde mittels GPC in LiCl/DMAc und MALLS Detektion [Schelosky, N., T. Röder, and T. Baldinger, *Molecular mass distribution of cellulose products by size exclusion chromatography in DMAc/LiCl*. Das Papier, 1999. **53**(12): p. 728-738] ermittelt.

Aus dem unteren Teil der Figur 6 geht klar hervor, dass die CCE-Behandlung die niedermolekulare Kohlenhydratfraktion sehr effektiv und selektiv entfernt.

Ein Vergleich mit der Molmassenverteilung von konventionellen, hochveredelten Chemiezellstoffen, die gemäß eines Vorhydrolyse-Kraftprozess hergestellt wurden (VISCBC), zeigt (siehe Figur 7), dass die CCE-Behandlung mit dem höheren NaOH-Konzentrationsniveau eine engere Verteilung (geringere Polydispersität) als bei den Vergleichszellstoffen ermöglicht. In der Figur 7 wird ein VISCBC-Zellstoff mit einem „CBC* CCE100 Depoly“ Zellstoff, als einem CBC*-Zellstoff, der ein CCE-Verfahren mit 100 g/l NaOH durchlaufen hat und einer Depolymerisations-Behandlung (TCF-Bleiche) unterzogen wurde, verglichen.

Weiterverarbeitung zu Regeneratfasern

1. Viskosefasern:

Ein wichtiges Kriterium für die Weiterverarbeitung von Chemiezellstoffen ist die erzielbare Viskosequalität, die anhand des Filterwertes nach Treiber [Sixta, H., et al., *Evaluation of new organosolv dissolving pulps. Part I: Preparation, analytical characterization and viscose processability*. Cellulose, 2004. **11**(1): p. 73-83.], des mittleren Partikelgehaltes und der Partikelverteilung im Größenbereich von 3-150 μm (Bestimmung mit Hilfe des PAMAS-Messgerätes [Sixta et al., Cellulose, 2004. **11**(1): p. 73-83]) beurteilt wurde.

Die nachstehende Tabelle 3 zeigt, dass die Dampfaktivierungsbehandlung vor der CBC-Kochung den entscheidenden Schritt darstellt, um die resultierende Viskosequalität zu verbessern. Die nachfolgende CCE-Behandlung führt zu einer weiteren Verbesserung der Viskosequalität, wobei erwartungsgemäß der Effekt mit steigender NaOH-Konzentration zunimmt.

Tabelle 3: Viskosequalität, gemessen anhand des Filterwertes und des mittleren Partikelvolumens von Referenz- und Versuchszellstoffen

Zellstoffe	#	Filterwert	Partikelvolumen ppm
VISCBC-Referenz	73/05	364	28
CBC-Referenz	14/05	34	156
CBC*	74/05	180	58
CBC*-CCE50	75/05	223	34
CBC*-CCE100	15/05, 7/06	306	28

Tabelle 3 zeigt, dass die Qualität der Viskose, die aus dem CBC*-CCE100-Zellstoff hergestellt wurde, nahezu gleichwertig mit derjenigen ist, die aus dem VISCBC-Referenzzellstoff hergestellt worden war. Die Viskosen wurden filtriert und an einer Laborspinnmaschine mit 20 Loch (ϕ 50 μ m) bei insgesamt 4 verschiedenen Verstärkungsverhältnissen ausgesponnen.

Die Festigkeiten der hergestellten Normal-Viskosefasern im konditionierten Zustand sind in Figur 8 zusammengefasst. Dabei werden Fasern aus

- a) CBC-Papierzellstoff
 - b) CBC*-CCE-Zellstoff und einem
 - c) VISCBC-Referenzzellstoff
- gegenübergestellt.

Die Ergebnisse belegen, dass der CBC*-CCE-Zellstoff dem Referenz-Chemiezellstoff (VISCBC), was die Weiterverarbeitung zu Viskosefasern betrifft, ebenbürtig ist. Die etwas geringeren Faserdehnungen sind auf eine unvollständigere Filtration zurückzuführen, die durch einen etwas erhöhten Anteil kleiner Partikel in der Größenordnung zwischen 5-10 μ m erkennbar ist.

2. Lyocellfasern:

Es ist bekannt, dass depolymerisierter Kraft-Papierzellstoff zur Herstellung hochwertiger Lyocellfasern geeignet ist [WO 99/47733]. Die zweistufige Kraftkochung mit und ohne Dampfvoraktivierung schafft die Basis zur Herstellung von Lyocellfasern mit deutlich besseren textilmechanischen Eigenschaften. Die Ergebnisse der Ausspinnungen in einer Davenport-Laborspinnanlage belegen, dass die Kaltalkaliextraktion von Kraftpapierzellstoffen die textilmechanischen Eigenschaften auf das Niveau der Lyocellfasern aus den hochwertigsten Chemiezellstoffen (VISCBC) anhebt (Tabelle 4).

Tabelle 4: Festigkeitseigenschaften von Lyocellfasern, hergestellt mit Hilfe einer Davenport-Laborspinnanlage aus den CBC-Papier- und Chemiezellstoffen

Konditionierte Faserdaten, 1.3 dtex			
Zellstoffe	#	Festigkeit cN/tex	Dehnung %
VISCBC-Referenz	L66	40,7	12,7
CBC-Referenz	L32	30,0	10,1
CBC*-CCE50	L53_54	36,0	12,5
CBC*-CCE100	L22	41,0	10,4

Beispiel 4 - Kontrollierte DP-Einstellung von Hochausbeute-Chemiezellstoffen

In Laborversuchen wurde das Verhalten der Ozonbleiche und der Elektronenbestrahlung („EBeam“) in Bezug auf den DP-Abbau von OP-(CCE)-A- bzw. OP-(CCE)-D vorgebleichten CBC-, CBC*-CCE50- und CBC*-CCE100-Zellstoffen miteinander verglichen. Zum Vergleich wurde auch ein Laubholz-Sulfit-Zellstoff („LH-Sulfit“) elektronenbestrahlt.

Die Ozonbleiche wurde dabei bei jeweils 10 % Stoffdichte und pH 2.0 durch Mischung in einem high-shear Mischer unter fluidisierenden Bedingungen durchgeführt.

Die EBeam-Behandlung erfolgte bei 10 MeV-Beschleunigungsspannung durch die Firma IBA SA, Louvain-La-Neuve in einem Rhodotron Accelerator nach Trocknung der Zellstoffblätter.

Sämtliche Zellstoffe wurden nach der Z- bzw. EBeam-Behandlung peroxidgebleicht (70 °C, 10 kg NaOH/t, 7 kg H₂O₂/t, 120 min, 10 % Stoffdichte, 0.5 kg Mg II-Ionen/t).

Die Ergebnisse in Figur 9 zeigen, dass das Ausmaß der Kettenspaltungen (KSP, berechnet gemäß der Formel $10^4/P_j - 10^4/P_0$ ($P \cong DP_v$ berechnet aus SCAN GVZ-Werten; $j...$ nach Abbau, $0...$ vor Abbau)) als Funktion der Ozoneinsatzmenge sehr stark von der Konzentration an Hemicellulosen (und auch Lignin, nicht gezeigt) im Zellstoff abhängt. Je höher der Hemicellulosegehalt, desto höher der Ozoneinsatz zur Erreichung einer bestimmten KSP.

Der hemicellulosenarme CBC-CCE100-Zellstoff benötigt nur ca. 3 kg O₃/t für eine KSP von 5.6 (GVZ-Abbau von 750 ml/g auf 420 ml/g), während ein CBC-Zellstoff mit einem viermal so hohen Xylangehalt (siehe Tabelle 2) für dieselbe Abbauleistung mehr als 12 kg O₃/t benötigt.

Anders dagegen die Elektronenbestrahlung: Die erforderliche Dosis für einen bestimmten DP-Abbau ist hier weitgehend unabhängig von der Zellstoffart und Zellstoffzusammensetzung.

Die Tabelle 5 bestätigt anhand der Kupferzahl- und Carboxylgruppengehalte die stabilisierende Wirkung einer den Abbauprozessen nachfolgenden alkalischen Peroxidbehandlung. Die P-Stufe bewirkt nach beiden Abbauprozessen eine zusätzliche KSP von ca. 0.6 - 1.2, abhängig von den jeweiligen Bedingungen.

Tabelle 5: Kupferzahl und Carboxylgruppengehalt von CBC*-CCE100-Zellstoffen nach Z-, EBeam-, bzw. nachfolgender alkalischer Peroxidbleiche

OP-CCE100-A-Z-P		Z	P
Kupferzahl	%	0,85	0,72
COOH	mmol/kg	34	37
OP-CCE100-D-Ebeam-P		Ebeam	P
Kupferzahl	%	0,79	0,65
COOH	mmol/kg	33	40

Der Vorteil der Elektronenbestrahlung manifestiert sich in der eindeutig engeren DP-Verteilung der Fertigzellstoffe. Figur 10 zeigt, dass der mittels EBeam depolymerisierte CBC-Papierzellstoff eine deutlich engere Verteilung als ein mit Ozon abgebauter CBC-Zellstoff aufweist. Bei einem Abbau auf eine GVZ von 440 ml/g betrug der Polydispersitätsindex (PDI) im Falle des Z-behandelten Zellstoffes 4.3, im Falle des EBeam-behandelten Zellstoffes nur 3.5. Die Analyse erfolgte jeweils am Fertigzellstoff nach einer finalen P-Stufe.

Beispiel 5 - Herstellung von Hochausbeute-Papierzellstoff

Der Einsatz hemicellulosereicher Kochlauge in der zweiten Kochstufe bewirkt in erster Linie eine Erhöhung der Zellstoffausbeute. Wie unter Beispiel 2 ausgeführt, beträgt der mittlere Ausbeutezuwachs (bei einer Hemikonzentration von ca. 10 g/l in der Kochlauge) ca. 2 %-Punkte im Vergleich zur einstufigen Variante über einen weiten Kappazahlbereich (siehe Figur 4).

Die Reprazipitation von Xylan an der Zellstoffoberfläche ist deutlich als Anstieg der niedermolekularen Fraktion in der Molmassenverteilung, siehe Figur 6 oben, erkennbar und beeinflusst sowohl die Oberflächeneigenschaften als auch die mechanischen Festigkeiten. Der hohe Uronsäureanteil (GlcA) der Xylane (Xyl), GlcA:Xyl-Verhältnis ca. 0.05:1, bewirkt eine Erhöhung der Hydrophilie der Zellstoffoberfläche.

Beispiel 6 - Herstellung von Xylanprodukten

1. Isolierung von Xylan aus dem CCE-Filtrat

Mit Hilfe einer Pilot-Nanofiltrationsanlage (NF), ausgestattet mit einer Polyethersulfonmembran, Nadir N30 F, cut-off 300, wurde ein CCE-Filtrat mit Hilfe eines Kerzenfilters (Profile Star AB1A4007J) vorfiltriert, um restliche Fasern und ungelösten Partikel abzufiltrieren.

Die NF-Anlage wurde bei einer Temperatur von 40 °C, einem Druck von 25 bar und einer spezifischen Flussrate von 5 l/m².h betrieben. Die Beta-Cellulose (Xylan-)konzentration im Feed betrug ca. 15 g/l, die NaOH-Konzentration 90 g/l. Im Gleichgewicht verhielten sich die Mengenströme und damit auch die Laugenfrachten im Permeat- zu Retentat wie 0.82:0.18.

Aufgrund des niedrigen cut-offs der Membran befand sich die gesamte Beta-Cellulosemenge im Retentat in einer Konzentration von ca. 85 g/l. Das Retentat wurde in einem Verhältnis von 1:1.5 mit Wasser verdünnt und abermals der NF zugeführt.

Die NF-Bedingungen der zweiten Stufe waren vergleichbar mit der ersten Stufe, lediglich die Permeatmenge sank auf ca. 70 % der Feedmenge. Im Retentat der zweiten NF-Stufe lag nun die Beta-Cellulose in einer Konzentration von ca. 115 g/l und einer NaOH-Konzentration von ca. 32 g/l vor (Hemilauge).

Dieses Substrat diente zur Isolierung der Beta-Cellulose (Xylan) durch umgekehrte Fällung mit Mineralsäure. Dazu wurden ca. 0.1 Teile einer 1:3 mit Wasser verdünnten Schwefelsäure mit 1 Teil Hemilauge versetzt, wobei sich am Ende ein pH zwischen 4 und 5 einstellt.

Nach ca. 6-8 h bildet sich ein schmutzig-weißer Niederschlag in einer Konsistenz von ca. 10-15 Gew%. Dieser Niederschlag wurde dann zentrifugiert, gewaschen und getrocknet. In diesem Feststoff wurde ein Xylangehalt von 74 Gew% nachgewiesen. Bezogen auf den gesamten Kohlenhydratgehalt betrug der Xylangehalt 97.5 %. Die mittels GPC ermittelte Molmassenverteilung dieses Xylanpulvers zeigt eine massengemittelte Molmasse von 24.4 kg/mol und eine zahlengemittelte Molmasse von 10.6 kg/mol (siehe Figur 11).

2. Weiterverarbeitung des Xylanpulvers zu Xylo-Oligosacchariden (XOS)

XOS wurde auf zwei Arten aus dem Xylan hergestellt, (A) hydrothermolytisch, (B) enzymatisch:

(A) Hydrothermolytische XOS-Herstellung:

318 g trockenes Xylan wurden in 9.08 L Wasser verdünnt (Xylankonzentration 35 g/L) und in einem 11 L-Druckreaktor bei 120 °C 5 h lang unter ständiger Umwälzung behandelt. Die Umwälzrate betrug 75 L/h. Der pH Wert des Hydrolysates betrug nach Abschluss der Reaktion 3.13.

Die Lösung wurde anschließend mit 0.3 N NaOH auf pH 6.5-7.0 neutralisiert. Die wasserlöslichen Produkte wurden bei 4000 U/min für 60 min abzentrifugiert. Die isolierte Menge an XOS betrug 189.7 g gefriergetrocknetes Pulver, entsprechend einer Ausbeute von 59.6 % bezogen auf das eingesetzte Xylan. Die hydrothermolytisch hergestellte XOS-Mischung zeigt eine relativ

(B) Enzymatische Hydrolyse:

XOS₂₋₁₀

90 g feuchtes Xylan (entspricht 40 g trockenem Xylan) wurden in 900 mL Wasser suspendiert (44.4 g/L) und 50 mg Pentopan Mono BG (1.25 mg/g Xylan) zugesetzt. Die Mischung wurde im Fermenter bei 50 °C für 2 h gerührt. Danach wurde das Enzym durch 10-minütiges Erhitzen auf 99 °C deaktiviert. Die verbliebenen unlöslichen Anteile wurden abzentrifugiert, die wässrige Lösung gefriergetrocknet. Die XOS-Ausbeute bezogen auf das eingesetzte Xylan betrug 75 %.

XOS₂

Die Reaktion wurde in einem 7L-Fermentor mit 6 L Füllung durchgeführt, die Xylan-Konzentration betrug 20 g/L (120 g Xylan). Die Herstellung erfolgte gleichfalls mit dem Enzym Pentopan Mono BG, aber mit erhöhter Konzentration von 1 g/L (50 mg/g Xylan). Die Fermentation wurde bei 40 °C für 96 h durchgeführt. Die Aufarbeitung erfolgte wie oben beschrieben. Die XOS-Ausbeute betrug 78 % bezogen auf die eingesetzte Xylanmenge (93.66 g XOS). Das Produkt besteht überwiegend aus Xylobiose (Tabelle 6).

Tabelle 6: Relative Massenanteile der einzelnen, neutralen XOS

Produkt- verteilung	Hydro- thermal	Enzymatisch	
		XOS ₂₋₁₀ Gew%	XOS ₂
X1	11,2	0,1	4,7
X2	9,7	13,0	83,1
X3	10,6	21,0	12,2
X4	12,2	16,0	
X5	12,5	11,0	
X6	12,0	7,9	
X7	12,6	7,2	
X8	10,3	7,2	
X9	9,0	6,9	
X10		9,7	
XOS	100,0	100,1	100,0

Patentansprüche:

- Verfahren zur Herstellung eines Zellstoffes aus einem cellulosischen Ausgangsmaterial mittels des Kraft-Verfahrens, umfassend den Schritt des Kochens des Ausgangsmaterials mit einer Kochlauge, *dadurch gekennzeichnet*, dass der Kochungsschritt in zwei Stufen durchgeführt wird, wobei in der ersten Stufe eine Delignifizierung mittels einer ersten Kochlauge auf eine Kappazahl von 35 bis 70 im Fall von Nadelhölzern als Ausgangsmaterial und auf eine Kappazahl von 30 bis 60 im Fall von Laubhölzern als Ausgangsmaterial durchgeführt wird, und in der zweiten Stufe mittels einer zweiten Kochlauge die Kochung

bis zum gewünschten Reinheitsgrad des Zellstoffes weitergeführt wird.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, *dadurch gekennzeichnet*, dass der Anteil des H-Faktors der ersten Kochstufe, bezogen auf den H-Faktor beider Kochstufen zusammen, 40 % bis 80 % im Fall von Nadelhölzern als Ausgangsmaterial bzw. 20 % bis 60 % im Fall von Laubhölzern als Ausgangsmaterial beträgt.
3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, *dadurch gekennzeichnet*, dass beim Übergang von der ersten zur zweiten Kochstufe die erste Kochlauge durch die zweite Kochlauge ersetzt wird.
4. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, *dadurch gekennzeichnet*, dass die erste Kochlauge eine EA-Konzentration von 10 g/L bis 30 g/L, bevorzugt 15 g/L bis 25 g/L, insbesondere bevorzugt 20 g/L sowie eine Sulfidität von 50 % bis 120 %, bevorzugt 100 %, aufweist.
5. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, *dadurch gekennzeichnet*, dass sich die Zusammensetzung der zweiten Kochlauge von jener der ersten Kochlauge unterscheidet.
6. Verfahren gemäß Anspruch 5, *dadurch gekennzeichnet*, dass die zweite Kochlauge mit einer Lauge ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus dem Filtrat einer nachfolgenden Waschstufe, einer Weisslauge aus der Kaustifizierung, der Presslauge aus einer Kaltalkaliextraktionsstufe und dem Retentat eines an einer Presslauge aus einer Kaltalkaliextraktionsstufe durchgeführten Membrantrennverfahrens angereichert ist.
7. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, *dadurch gekennzeichnet*, dass beide Kochstufen in Form einer kontinuierlichen Batch-Kochung (CBC) durchgeführt werden.
8. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, *dadurch gekennzeichnet*, dass das Ausgangsmaterial vor der ersten Kochstufe einer Dampfbehandlung ausgesetzt wird.
9. Verfahren gemäß Anspruch 5, *dadurch gekennzeichnet*, dass zur Dampfbehandlung das Ausgangsmaterial bei einer Temperatur von 150 bis 180 °C mit Mitteldruckdampf behandelt wird.
10. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, *dadurch gekennzeichnet*, dass das Ausgangsmaterial vor der ersten Kochstufe einer Imprägnierung unterzogen wird.
11. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, *dadurch gekennzeichnet*, dass beide Kochstufen und ggf. die Dampfbehandlung und/oder die Imprägnierung des Ausgangsmaterials in demselben Kocher durchgeführt werden.
12. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, *dadurch gekennzeichnet*, dass der durch die Kochung erhaltene Zellstoff im Zuge der Weiterbehandlung einer Kalt-Alkali-Extraktion (CCE) unterworfen wird.
13. Verfahren gemäß Anspruch 12, *dadurch gekennzeichnet*, dass zumindest ein Teil der in der Kalt-Alkali-Extraktionsstufe entstehenden Presslauge der zweiten Kochlauge zugemischt wird.
14. Verfahren gemäß Anspruch 12 oder 13, *dadurch gekennzeichnet*, dass zumindest ein Teil der in der Kalt-Alkali-Extraktionsstufe entstehenden Presslauge mittels eines Membrantrennverfahrens, vorzugsweise einer Nano- oder einer Ultrafiltration, gereinigt wird.

15. Verfahren gemäß Anspruch 14, *dadurch gekennzeichnet*, dass zumindest ein Teil des Retentates des Membrantrennverfahrens der zweiten Kochlauge zugemischt wird.
- 5 16. Verfahren gemäß Anspruch 14 oder 15, *dadurch gekennzeichnet*, dass das Membrantrennverfahren zweistufig durchgeführt wird, wobei zwischen den beiden Trennstufen eine Verdünnung des Retentates der ersten Stufe mit Wasser durchgeführt wird.
- 10 17. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 14 bis 16, *dadurch gekennzeichnet*, dass aus zumindest einem Teil des Retentates des Membrantrennverfahrens die darin enthaltenen Hemicellulosen, insbesondere Xylane, gewonnen werden.
18. Verfahren gemäß Anspruch 17, *dadurch gekennzeichnet*, dass ausfällbare Hemicellulosen, insbesondere Xylane, aus dem Retentat des Membrantrennverfahrens mittels einer umgekehrten Fällung gewonnen werden.
- 15 19. Verfahren gemäß Anspruch 18, *dadurch gekennzeichnet*, dass zur umgekehrten Fällung ein Agens aus der Gruppe bestehend aus Mineralsäuren, CO₂ und ein- oder mehrwertigen Alkoholen eingesetzt wird.
- 20 20. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 17 bis 19, *dadurch gekennzeichnet*, dass die gewonnenen Xylane zumindest teilweise zu Xylo-Oligosacchariden weiterverarbeitet werden.
- 25 21. Verfahren gemäß Anspruch 20, *dadurch gekennzeichnet*, dass zur Herstellung der Xylo-Oligosaccharide ein Verfahren ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Hydrothermolyse und Enzymatischer Hydrolyse durchgeführt wird.
- 30 22. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, *dadurch gekennzeichnet*, dass an dem durch die Kochung erhaltenen Zellstoff im Zuge der Weiterbehandlung eine Behandlung zur Einstellung des Polymerisationsgrades (DP) durchgeführt wird.
- 35 23. Verfahren gemäß Anspruch 22, *dadurch gekennzeichnet*, dass eine Behandlung ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus oxidativen Bleichverfahren, säurehydrolytischen Verfahren und Elektronenbestrahlungsverfahren durchgeführt wird.
- 40 24. Verfahren gemäß Anspruch 23, *dadurch gekennzeichnet*, dass eine Elektronenbestrahlung des Zellstoffes durchgeführt wird, wobei der Zellstoff in einer Stoffdichte von zumindest 35 %, bevorzugt 40-50 % und in einer Schichtdicke von 2 bis 6 mm, bevorzugt 3 bis 4 mm, vorliegt sowie eine Beschleunigungsspannung von weniger als 2,5 MeV eingesetzt wird.
- 45 25. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 22 bis 24, *dadurch gekennzeichnet*, dass nach der Behandlung zur Einstellung des Polymerisationsgrades eine alkalisch-oxidative Behandlung, bevorzugt eine alkalische Peroxidbehandlung durchgeführt wird.

Hiezu 6 Blatt Zeichnungen



FIG. 1

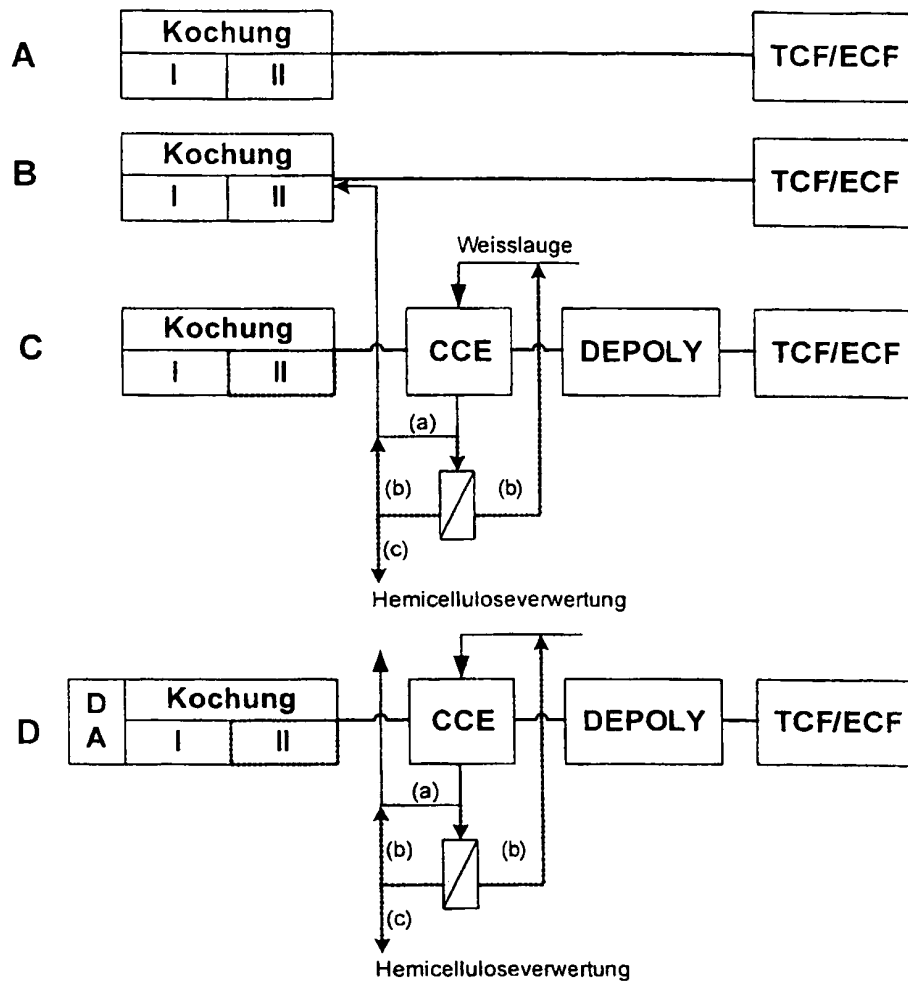




FIG. 2

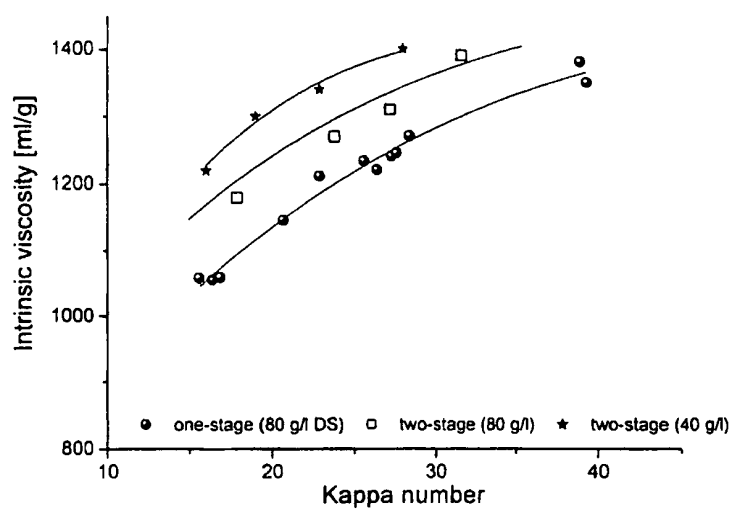


FIG. 3

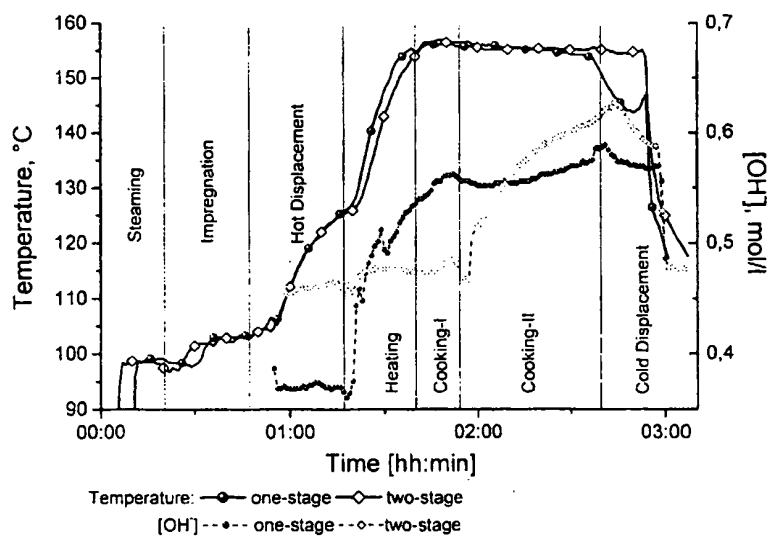


FIG. 4

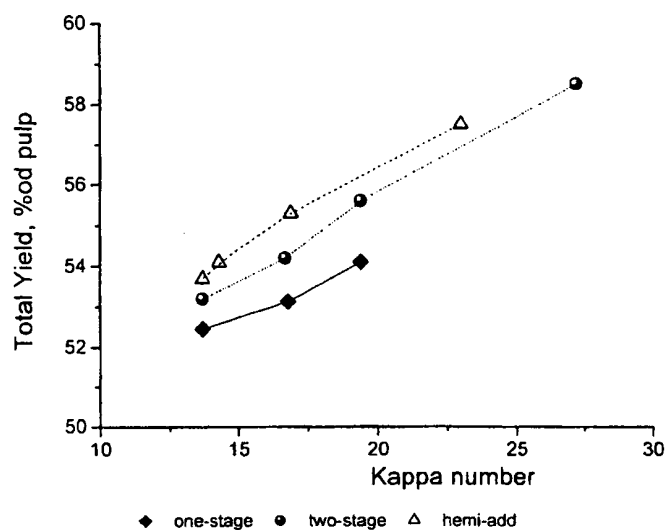


FIG. 5

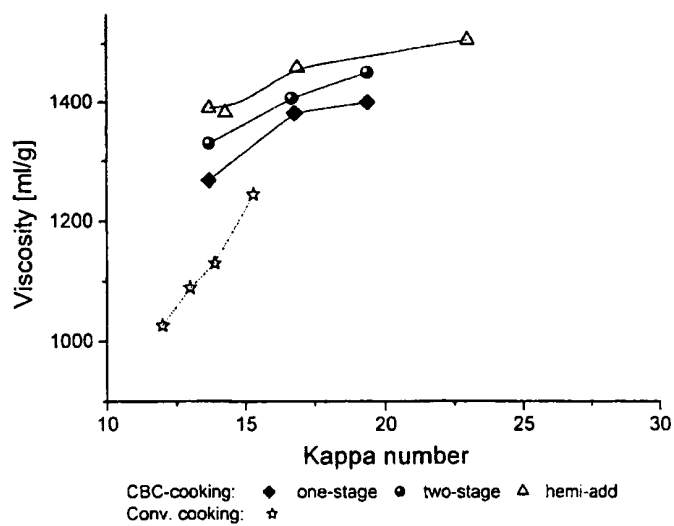




FIG. 6

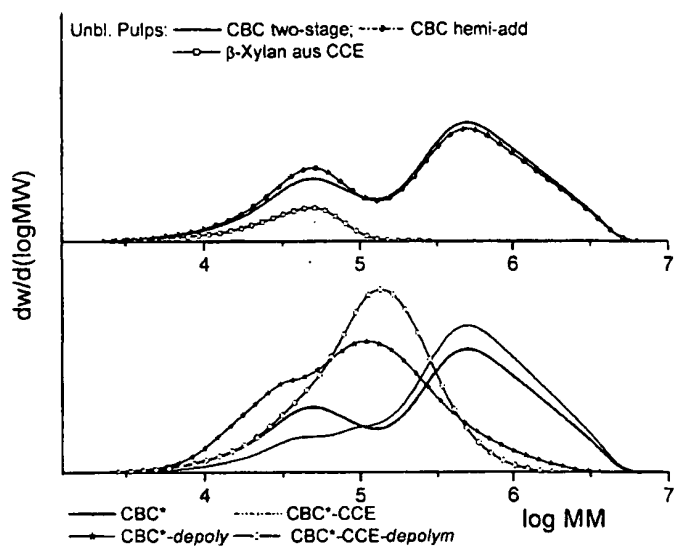


FIG. 7

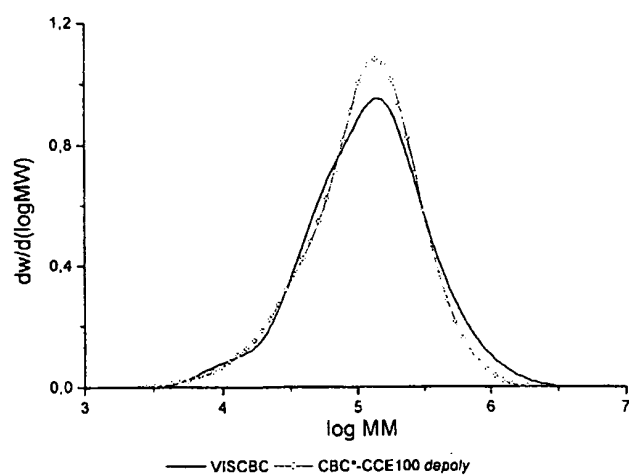




FIG. 8

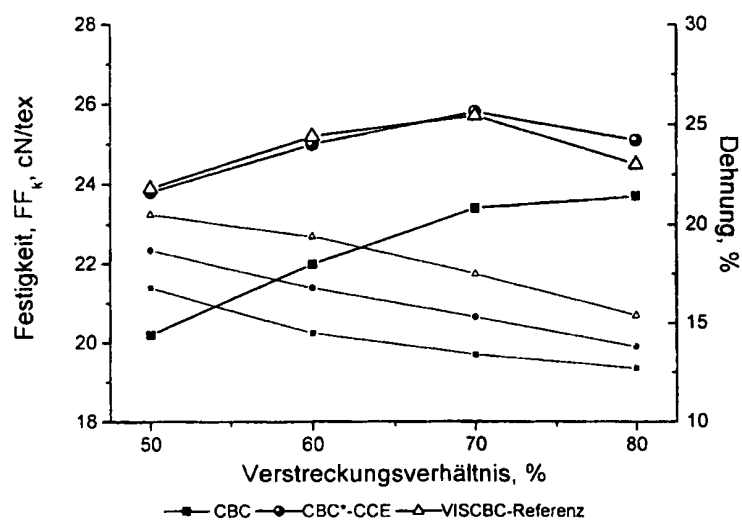


FIG. 9

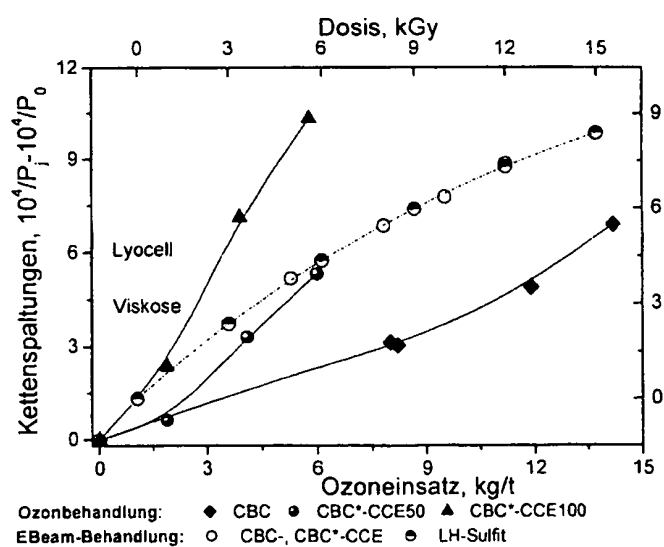




FIG. 10

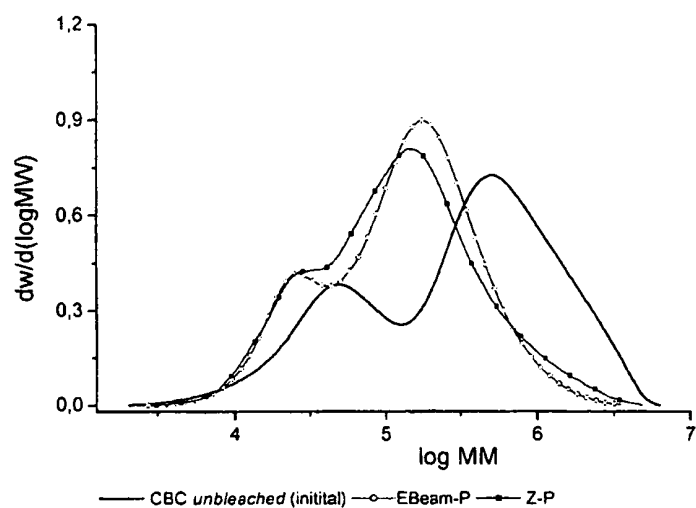


FIG. 11

