



PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<p>(51) Internationale Patentklassifikation ⁵ : D21C 11/00, 3/00, 3/22 D21C 3/02, 11/14</p>	<p>A1</p>	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 93/22492 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 11. November 1993 (11.11.93)</p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/CH93/00108 (22) Internationales Anmeldedatum: 30. April 1993 (30.04.93) (30) Prioritätsdaten: 1434/92-4 5. Mai 1992 (05.05.92) CH (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): GRANIT S.A. [CH/CH]; Avenue du Théâtre 8bis, CH-1005 Lausanne (CH). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US) : GORDON, Otto, W. [AT/CH]; La Mottaz 26, CH-1143 Apples (CH). PLATTNER, Eric [CH/CH]; Jurastrasse, CH-4411 Seltisberg (CH). DOPPENBERG, Frank [CH/CH]; Ch. de Montelley 69, CH-1007 Lausanne (CH).</p>	<p>(74) Anwalt: MASPOLI, René, A.; R.A. Maspoli, Witikoners- straße 315, Postfach, CH-8053 Zürich (CH). (81) Bestimmungsstaaten: AU, BR, CA, FI, JP, NZ, US, euro- päisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i></p>	
<p>(54) Title: PRODUCTION OF CELLULOSE BY THE SODA-ANTHRAQUINONE PROCESS (SAP) WITH RECOVERY OF THE BOILING CHEMICALS</p>		
<p>(54) Bezeichnung: HERSTELLUNG VON ZELLSTOFF NACH DEM SODA-ANTHRAQUINON-PROZESS (S.A.P.) MIT RÜCKGEWINNUNG DER KOCHCHEMIKALIEN</p>		
<p>(57) Abstract</p> <p>For the production of cellulose from wood and annual plants, a boiling process is proposed in which the boiling liquor contains free soda lye and sodium salts of the alkylbenzole sulphonic acids or aromatic and aliphatic carboxylic acids. Delignification is reinforced on the addition of anthraquinone or its derivatives to the boiling liquor. There is no need to restrict the quantities of the anthraquinone additive owing to its price since anthraquinone resists wet oxidation and can be recycled in the boiling process. The solubility and hence the effect of the anthraquinone is enhanced by the use of sulphonic acid salts. In order to recover the processing chemicals contained in the black liquor it is proposed that the dissolved lignin be precipitated with mineral or carboxylic acid, the hemi-celluloses be separated by ultra-filtration and the resins by extraction, where appropriate, and the remaining organic components except for the sulphonic and carboxylic acids salts be burned in the aqueous phase with air and/or oxygen. The chemical solution freed from the wood decomposition products may be returned to the liquor after caustification of the carbonates and, after the partial crystallisation of the aliphatic carboxylic acid salts, made available in the circuit for cellulose production. The sodium acetate isolated by crystallisation can be broken down into acetic acid and sodium hydroxide by diaphragm electrolysis. The soda lye is returned to the boiling process and the acetic acid treated separately.</p>		

(57) Zusammenfassung Zur Herstellung von Zellstoff aus Holz und Einjahrespflanzen wird ein Kochverfahren vorgeschlagen, bei dem die Kochlauge freie Natronlauge, gegebenenfalls Natriumsalze der Alkylbenzolsulfonsäuren, der aromatischen und aliphatischen Karbonsäuren enthält. Bei Zusatz von Anthraquinon oder Derivate davon in der Kochlauge wird die Delignifizierung verstärkt. Die Mengenbeschränkung des Anthraquinonzusatzes durch den Preis wird aufgehoben, da Anthraquinon gegen die Nass-Oxidation beständig ist und in den Kochprozess rückgeführt werden kann. Die Löslichkeit und damit die Wirkung des Anthraquinons wird durch die Verwendung von Sulfonsäuresalzen erhöht. Zur Rückgewinnung der in der Schwarzlauge enthaltenen Kochchemikalien wird vorgeschlagen, das sich in Lösung befindliche Lignin mit Mineralsäure oder Karbonsäure auszufällen, gegebenenfalls die Hemizellulosen durch Ultrafiltration und die Harze durch Extraktion abzutrennen und die restlichen organischen Bestandteile ausser den Sulfonsäuresalzen und den Karbonsäuresalzen durch Oxidation in wässriger Phase mit Luft, und/oder Sauerstoff zu verbrennen. Die von Holzabbauprodukten befreite Chemikalienlösung kann durch Kaustifikation der Karbonate in Lauge zurückgeführt werden und nach Teil-Kristallisation der aliphatischen Karbonsäuresalze, im Kreislauf der Zellstoffproduktion zur Verfügung gestellt werden. Das durch Kristallisation isolierte Natriumacetat kann mit Hilfe der Membranelektrolyse in Essigsäure und Natriumhydroxid gespalten werden. Die Natronlauge wird dem Kochprozess rückgeführt, die Essigsäure wird separat behandelt.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfhögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	FR	Frankreich	MR	Mauritanien
AU	Australien	GA	Gabon	MW	Malawi
BB	Barbados	GB	Vereinigtes Königreich	NL	Niederlande
BE	Belgien	GN	Guinea	NO	Norwegen
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NZ	Neuseeland
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	PL	Polen
BJ	Benin	IE	Irland	PT	Portugal
BR	Brasilien	IT	Italien	RO	Rumänien
CA	Kanada	JP	Japan	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SD	Sudan
CG	Kongo	KR	Republik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KZ	Kasachstan	SK	Slowakischen Republik
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	SU	Soviet Union
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TD	Tschad
CZ	Tschechischen Republik	MC	Monaco	TG	Togo
DE	Deutschland	MG	Madagaskar	UA	Ukraine
DK	Dänemark	MI	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
ES	Spanien	MN	Mongolei	VN	Vietnam
FI	Finnland				

**Herstellung von Zellstoff nach dem Soda-
Anthraquinon-Prozess (S.A.P.) mit Rückgewinnung der
Kochchemikalien.**

5

Beschreibung des Verfahrens

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

Zur Herstellung von Zellstoffen werden hauptsächlich das
Sulfat-Verfahren (S.V.Rydholm, Pulping Processes (1965),
15 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-
20 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.

- 5 In den letzten Jahren kommen auch immer mehr die Organosolv-Verfahren zur Sprache und teilweise auch zum Einsatz. (Pazner L. and Chang P.C., Canadian pat. 1,201,115, 1986; U.S. pat. 4,470,851, 1984), (Kleinert, T.N. U.S. pat. 3,585,104, June 15, 1971), (Dahlmann G.,
- 10 Schroeter M.C., Tappi Journal, Vol. 73, No. 4, April 1990), (Cowan W.F. et al., German pat. 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
- 15 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
- 20 Laubholz und Einjahrespflanzen zum Einsatz. 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);
- 25 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 hydrotropen Verfahren anzulasten, dass es beim Waschen des

Zellstoffes mit Wasser zu Ausfällung von Lignin auf den Fasern kommt.

Zu den Organosolv-Prozessen rechnet man auch den Aufschluss mit organischen Karbonsäuren, wie Ameisensäure 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 zu verbrennen, wobei auch alle Sulfide bzw Sulfite zu Sulfat oxidiert wurden, was eine Umsetzung mit BaS (Bariumsulfid) im Falle von Sulfatablauge notwendig macht, um wieder zu der gewünschten Kochlaugen-Zusammensetzung zu kommen.

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

Der Zusatz von Anthraquinon bis 0,2 % bezogen auf Holz wird bei verschiedenen Zellstoffherstellungsverfahren als Stand der Technik angesehen. So zum Beispiel beim Soda-Verfahren, beim Kraft-Verfahren und beim Organocell-Verfahren.

Anthraquinon 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 Anthraquinonzusatzes liegt darin, dass es keinen brauchbaren Rückgewinnungsprozess für Anthraquinon 5 gibt.

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

10

Mit Hilfe der teilweisen Oxidation in wässriger Phase wird es möglich, Lignin und andere Holzabbauprodukte zu verbrennen und die hydrothropen Salze sowie die beim Kochprozess und die während der Oxidation entstehenden 15 alkalischen Salze der aliphatischen Karbonsäure, besonders Acetat unverbrannt in der Lösung zu belassen, wobei das noch vorhandene freie Alkali in Bikarbonat und Karbonat überführt wird. Die Karbonate und Bikarbonate werden mit Kalziumoxid wiederum in freies Alkali zurückgeführt, 20 sodass nach Auskristallisation von einem Teil des Acetates und Zugabe einer dem auskristallisierten Acetat entsprechenden Alkalimenge, wiederum die gewünschte Kochlaugenzusammensetzung erhalten wird.

Überraschenderweise wurde festgestellt, dass bei der 25 Verbrennung von Lignin, Hemizellulosen, Zuckern und Harzen durch Nassoxidation, Anthraquinon 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 Anthraquinoneinsatzes, 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 erfindungsgemässe Verfahren zur Herstellung von Zellstoff nach der S.A.P.-Methode ist in den zwölf 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 Anthraquinon

6

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 5 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 10 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 15 Schwarzlauge einem teilweisen Nassoxydationsprozess zugeführt, welcher es erlaubt, die organischen Substanzen zu verbrennen und, wie überraschenderweise festgestellt werden konnte, ohne die hydrothropen Salze, Anthraquinon und die niederen Karbonsäuren wie Acetate zu oxidieren. 20 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.

25 Diese Nassoxydation 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 Anthraquinon 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 Ausfällung von Kalziumkarbonat überführen.

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

Diese Teiloxidation 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 Ausfällung von Lignin kann aber auch mit Essigsäure erfolgen, was den Vorteil hat, dass man tiefere pH-Werte 5 und damit vollständigere Ausfällung erzielen kann. Wird Lignin mit Essigsäure gefällt, ist es von Vorteil vor der Nassoxydation Natronlauge vorzulegen, damit nach der Nassoxydation der pH der Lösung 7 - 8 beträgt. Wird Lignin mit Essigsäure gefällt, ist es möglich auf den

10 Kaustifikationsprozess mit Kalziumoxid zu verzichten.

Dafür ist es notwendig, das Natriumacetat nach der Auskristallisation, Abtrennung und Wiederauflösung durch Membranelektroyse oder Elektrodialyse in Natronlauge und Essigsäure aufzuspalten. Natriumhydroxid wird den 15 Kochprozess erneut zugeführt, Essigsäure wird zur Ligninfällung eingesetzt, der Überschuss verkauft. Die Auskristallisation von Natriumacetat kann sogar umgangen werden, wenn die nassoxydierte Ablauge durch Zugabe der notwendigen Menge Essigsäure karbonatfrei gekocht und nach

20 Abtrennung kleiner Mengen an Feststoffen, direkt der Membranelektrolyse unterworfen wird, wobei nur die für Koch- und Oxidationsprozess notwendige Natronlauge sowie die entsprechende Essigsäuremenge abgetrennt wird. Falls hydrothrophe Salze beim Kochprozess eingesetzt

25 wurden, bleiben diese Salze mit der Essigsäure an der Anodenseite der Membranelektrolysenzelle, wobei die Abtrennung der Essigsäure durch bekannte verfahren wie Destillation oder Extraktion erfolgen kann. Die anodische Lösung wird nun mit der Natronlauge vereinigt und es

9

ergibt sich wieder die Kochlaugenzusammensetzung für den Zellstoffkochprozess.

Es ist ebenfalls möglich, die Harze aus der Schwarzlauge durch Extraktion zu gewinnen, bevor diese der Nassoxydation unterworfen wird.

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

10 Mit Hilfe der selektiven Nassoxydation ist es möglich, Hemizellulosen so zu behandeln, dass weitgehend Karbonsäuren daraus entstehen. (File 399:CA SEARCH_ 1967-1992 UD=11614, item 10) Es wird jedoch vorgeschlagen diese Karbonsäuren, insbesondere die Essigsäure in Form
15 ihres Natriumsalzes laut dem vorgeschlagenen Verfahren aufzuarbeiten und zu rezyklieren, bzw. zu verkaufen.

20

25

B - Beispiele

Beispiel 1:

5 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.

Tabelle I

15

Chemikalien werden in Gew.% des eingesetzten trockenen Holzes angegeben.

	Koch-	Schwarz-	Grün-	Weiss-
	lauge	lauge	lauge	lauge
20 NaOH	19,0	19,0	-	9,0
CO ₂	-	-	4,9	-
Na ₂ CO ₃	-	-	11,9	-
CH ₃ COONa	-	-	20,5	20,5
Holzabbauprod.*	-	45,5	-	-
25 Anthraquinon	0,14	0,14	0,14**	-

*ohne Alkali

**wird abfiltriert

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

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

- 5 Die Mischung aus Fitrat 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
- 10 erlaubte es, das Flüssigkeitsvolumen durch Verdampfung auf ca. das halbe des Volumens der Schwarzlauge zu reduzieren. Es wurde, nach Abfiltrieren des Anthraquinons, eine leicht gelb gefärbte, als Grünlauge bezeichnete Flüssigkeit erhalten die nach Erhitzen auf Kochtemperatur mit 83 g
- 15 Kalziumhydroxid pro kg trockenes Holz versetzt wurde. Das ausgefällte Kalziumkarbonat wurde durch Sedimentation abgetrennt. Die Zusammensetzung der als Weisslauge bezeichneten Restlösung sowie der Grünlauge sind in Tabelle I abzulesen.
- 20 Die Restlösung wurde nach Zugabe einer dem Natriumacetat entsprechenden Natronlauge und Rückführung des Anthraquinons auf die geeignete Konzentration eingestellt und erneut dem Kochprozess zugeführt.

25 **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.

Tabelle II

	Koch- lauge	Schwarz- lauge	Grün- lauge	Weiss-*** lauge	
5					
	NaOH	19,0	19,0	-	9,0
	CO ₂	-	-	4,9	-
10	Na ₂ CO ₃	-	-	11,9	-
	CH ₃ COONa	44,0	-	64,5	44,0
	Holzabbauprod.*	-	45,5	-	-
	Anthraquinon	0,14	0,14	0,14**	-

15 *ohne Alkali

**wird abfiltriert

***nach Isolierung des CH₃COONa.3H₂O

Vor ihrer Rückführung in den Kochprozess wird die
 20 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 isoliertem Acetat entsprechende
 Natronlauge menge zugegeben, dann nach Einstellung der
 25 Konzentration dem Kochprozess zurückgeführt. Der
 Gesamtalkaliverlust, ohne das isolierte Natriumacetat zu
 berücksichtigen, beträgt 5 %.

Beispiel 3:

Buchenholz Hackschnitzel ohne Rindenanteile wurden in
5 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.

10 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
15 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
20 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 Nassoxydation durch Einblasen von Sauerstoff
25 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. Nach Wiederauflösung des Natriumacetats wurde durch Elektrolyse die Natronlauge für den erneuten Einsatz im Kochprozess abgetrennt. Essigsäure stand für weitere Zwecke zur Verfügung.

Die Restlösung (inklusive Natronlauge aus der Elektrolyse), 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:

Nadelholz Hackschnitzel wurden mit Kochlauge (20 Gew.-% NaOH, 30 Gew.-% Xylolsulfonsäurenatriumsalz, Isomerengemisch, 20% Natriumacetat aus einer früheren Charge und 0,2% Anthraquinon-2-sulfonsäure als Na-Salz) übergossen und während 100 Minuten bei 180°C gehalten.

15

Die Zellstoffausbeute nach dem Waschen betrug 56,7 Gew.% auf Holz bezogen. Die Kappa Zahl wurde mit 28 bestimmt, der DP mit 1900.

Aus der Schwarzlauge wurde mit Essigsäure Lignin gefällt.

5 Nach Filtration und Wäsche wurden 18% Lignin auf Holz bezogen erhalten.

Das Gemisch Filtrat und Waschwasser wurde mit Natronlauge versetzt und während 15 Minuten mit Luft bei 260°C und 180 bar der Nassoxydation unterworfen.

10 Der pH-Wert nach dieser Behandlung lag bei 7,5. Die Zusammensetzung der Schwarzlaugen (vor und nach der Ligninfällung) sowie der oxidierten Grünlauge sind in Tabelle III zusammengefasst.

Tabelle III

15

	Schwarzlauge		Grün-	Weiss-
	vor	nach	lauge	lauge
	<u>Ligninabtrennung</u>			
NaOH	19	+5	-	24
20 CO ₂	-	-	3	-
CH ₃ COONa	20*	58	68	19
Na-Xylolsulfonat	29	28	28	28
Holzabbauprod.**	43	25	-	-
AQ-2-sulfonsäure	0,2	0,19	0,19	0,19

25

*aus einer früheren Charge

**ohne Alkali

Die geklärte Grünlauge wurde dem anodischen Teil einer Membranelektrolysenzelle zugeführt, während Wasser zu dem kathodischen Teil fließt. Natronlauge und ein Gemisch von Natriumsalzen der Xylolsulfonsäuren, Natriumacetat und
5 Essigsäure (in äquivalenter Menge zur Natronlauge) wird aus der Zelle zurückgewonnen.

Nach Abtrennung der Essigsäure durch z.B. Destillation, wird die anodische Flüssigkeit mit der rückgewonnenen Lauge vermischt und, nach Einstellung der Konzentration
10 als Kochlauge eingesetzt. Die Essigsäure wird für die Ligninausfällung eingesetzt, der Überschuss (80 g pro kg Holz) steht zur Verfügung.

Die Zusammensetzung der Grün- und Weisslaugen sind ebenfalls in Tabelle III angegeben.

15 Der Chemikalienverlust entspricht etwa 5%.

Beispiel 5:

Weizenstroh Hächsel werden mit Kochlauge im Verhältnis 1:5
20 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
25 Schwarzlauge beigemischt, welche der Nassoxydation 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

17

auf 38,5% Feststoff aufkonzentriert und durch Abkühlung auf 20°C, 360 g pro kr Weizenstroh trocken an Natriumacetat-trihydrat isoliert. Dieses Salz kann entweder ausserhalb des Kochverfahrens Verwendung finden, 5 in diesem Fall soll bei der Rezyklierung im Kochprozess eine dem isolierten Natriumacetat aequivalente Natronlaugemenge zugegeben werden, oder, durch Elektrodialyse des wieder gelösten Salzes, die so erhaltene Natronlauge in den Kochprozess rückgeführt 10 werden. Die dabei anfallende Essigsäure wird ausserhalb des Kochprozesses Verwendung finden.

Die Zusammensetzung der diversen Laugen sind aus der Tabelle IV zu entnehmen.

Der Chemikalienverlust pro Kochprozess beträgt 5%.

15

20

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Zellstoff aus Holz und
Einjahrespflanzen mit Rückgewinnung der Kochchemikalien,
5 dadurch gekennzeichnet, dass als Kochlauge eine Lösung von
Natronlauge und gegebenenfalls von Alkalisalzen
aromatischer und/oder aliphatischer Karbonsäuren und/oder
organischer Sulfonsäuren sowie - gegebenenfalls - ein
Zusatz von Anthraquinon und/oder seiner Derivate
10 eingesetzt wird und dass, zur Rückgewinnung der
Kochchemikalien die teilweise Oxidation in wässriger Phase
eingesetzt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
15 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
- 20 b) 0 bis 70 Gew.-% Alkalisalze einer oder mehrerer
organischer Sulfonsäuren und/oder aromatischer und/oder
aliphatischer Karbonsäuren bezogen auf lufttrockenes
Ausgangsmaterial vorzugsweise 20 bis 45 Gew.-% dieser
Salze, und
- 25 c) 0 bis 2 Gew.-% Anthraquinon bezogen auf das
lufttrockene Material, vorzugsweise 0,7 bis 1,5 Gew. %.

3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass als organische Sulfonsäuresalze, beziehungsweise aromatische, beziehungsweise aliphatische Karbonsäuresalze folgende Produkte einzeln oder in
5 Gemischen verwendet werden können:

Die Natrium oder Kaliumsalze von: Benzolsulfonsäure, Toluolsulfonsäure, o-, m-, p-Xylolsulfonsäure, Cymolsulfonsäure und Homologe, Benzoesäure, Phthalsäure, Ameisensäure, Essigsäure.

10

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Kochprozess durchgeführt wird:

- a) In einem kontinuierlichen Verfahren,
- b) in einem diskontinuierlichen Verfahren.

15 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.,

20 - ein Druck der sich aus dem Dampfdruck bei den entsprechenden Temperaturen ergibt.

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Wiedergewinnung der Kochchemikalien aus der
25 Kochablage der Zellstoffherstellung durch eine teilweisen Oxidation mit Luft oder Sauerstoff, oder Gemischen der beiden in wässriger Phase von Lignin, Hemizellulosen und Zuckern zu Karbonaten und/oder Bikarbonaten erfolgt, ohne

dass Sulfonate, Anthraquinon und Karboxylate wesentlich oxidiert werden.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet,
5 dass die bei der teilweisen Nass-Oxidation erhaltenen Alkalibikarbonate und Alkalikarbonate nach Erhitzen zur Überführung von Bikarbonaten in Karbonate mit Kalziumoxid oder Hydroxid kaustifiziert werden.
- 10 7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Teiloxidation in wässriger Phase
- a) nach Abtrennung des Lignins durch Ausfällung mit Mineralsäure, insbesondere Kohlensäure,
 - b) nach Abtrennung des Lignins durch Ausfällung mit
- 15 Karbonsäuren, insbesondere Essigsäure,
- c) ohne Abtrennung des Lignins erfolgt.
8. Verfahren nach den Ansprüchen 5 und 7, dadurch gekennzeichnet, dass eine Teiloxidation in wässriger Phase
20 nach einer Abtrennung von Hemizellulosen durch Ultrafiltration und/oder Harzen durch Extraktion erfolgt.
9. Verfahren nach den Ansprüchen 5,7 und 8 dadurch gekennzeichnet, dass die durch die teilweise Nassoxidation
25 freigesetzte Energie eingesetzt wird:
- a) für den Zellstoffkochprozess,
 - b) für den Zellstoffbleichprozess,

c) für die Aufkonzentration durch Verdampfung, um die wiedergewonnenen Kochchemikalien in einer dem Kochprozess angepassten Konzentration zu erhalten.

5 10 Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Teil-Oxidation in wässriger Phase bei folgenden Bedingungen durchgeführt wird:

a) Temperaturen von 120°C bis 350°C, vorzugsweise von 180°C bis 300°C,

10 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
15 beiden, und

e) in einem kontinuierlichen oder diskontinuierlichen Prozess,

11 Verfahren nach den Ansprüchen 5, 7, 8 und 10, dadurch
20 gekennzeichnet, dass mit den bei Kochprozess und Nass-Oxidation entstehenden aliphatischen Karbonsäuren in Form ihrer Natriumsalze folgendermassen verfahren wird:

a) Abtrennung durch Kristallisation aus der kaustifizierten Lösung zur weiteren Verwendung ausserhalb
25 des Zellstoffkochprozesses.

b) Abtrennung durch Kristallisation aus der kaustifizierten Lösung, Wiederauflösung der Kristalle in Wasser und Trennung der Natronlauge von aliphatischen

Karbonsäuren, insbesondere Essigsäure mit Hilfe der Membranelektrolyse oder Elektrodialyse.

c) Abtrennung der Natronlauge mit Hilfe der Membranelektrolyse direkt aus der oxidierten Lösung, 5 welche gegebenenfalls durch Zugabe von Essigsäure, Karbonatfrei gekocht wird, wobei die freien Karbonsäuren durch Destillation oder Extraktion von den übrigen Salzen der oxidierten Lösung getrennt werden.

Die so erhaltene Natronlauge wie auch die von der 10 Trennung der Karbonsäuren resultierende Lösung werden dem Kochprozess zurückgeführt.

12. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Antraquinon und/oder seine Derivate neben Natronlauge 15 ohne Sulfonsäuresalze eingesetzt wird und nach der Nass-Oxidation, gegebenenfalls nach der Kaustifizierung, erneut dem Kochprozess rückgeführt wird.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CH 93/00108

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl.⁵ D21C11/00; D21C3/00; D21C3/22; D21C3/02
 D21C11/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl.⁵ D21C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	BE, A, 347 904 (I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT) 29 February 1928 see the whole document	1, 5-6, 10
X	CA, A, 1 222 603 (KOOI) 9 June 1987 see the whole document	1, 2, 4, 12
A	GB, A, 1 526 621 (CANADIAN INDUSTRIES LIMITED) 27 September 1978 see the whole document	1, 2, 4, 12
A	DE, B, 1 046 466 (STERLING DRUG INC.) 11 December 1958 see the whole document	5-11
A	US, A, 3 490 990 (JOHNSON) 20 January 1970	3

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search

29 June 1993 (29.06.93)

Date of mailing of the international search report

20 July 1993 (20.07.93)

Name and mailing address of the ISA/
EUROPEAN PATENT OFFICE

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

**ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.**

CH 9300108
SA 72856

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information. 29/06/93

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
BE-A-347904		None	
CA-A-1222603	09-06-87	None	
GB-A-1526621	27-09-78	None	
DE-B-1046466		None	
US-A-3490990	20-01-70	None	

EPO FORM P0479

For more details about this annex : see Official Journal of the European Patent Office, No. 12/82

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/CH 93/00108

I. KLASSIFIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben) ⁶		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
Int.Kl. 5 D21C11/00; D21C3/00; D21C3/22; D21C3/02 D21C11/14		
II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff ⁷		
Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole	
Int.Kl. 5	D21C	
Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen ⁸		
III. EINSCHLAGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN ⁹		
Art. ⁹	Kennzeichnung der Veröffentlichung ¹¹ , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile ¹²	Betr. Anspruch Nr. ¹³
X	BE,A,347 904 (I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT) 29. Februar 1928 siehe das ganze Dokument ---	1,5-6,10
X	CA,A,1 222 603 (KOOI) 9. Juni 1987 siehe das ganze Dokument ---	1,2,4,12
A	GB,A,1 526 621 (CANADIAN INDUSTRIES LIMITED) 27. September 1978 siehe das ganze Dokument ---	1,2,4,12
A	DE,B,1 046 466 (STERLING DRUG INC.) 11. Dezember 1958 siehe das ganze Dokument ---	5-11
-/--		
<p>¹⁰ Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen ¹⁰ :</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p>		
IV. BESCHEINIGUNG		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
29. JUNI 1993		
Internationale Recherchenbehörde		Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten
EUROPAISCHES PATENTAMT		SONGY Odile

III. EINSCHLAGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN (Fortsetzung von Blatt 2)		
Art °	Kennzeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US,A,3 490 990 (JOHNSON) 20. Januar 1970 -----	3

**ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.**

CH 9300108
SA 72856

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

29/06/93

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
BE-A-347904		Keine	
CA-A-1222603	09-06-87	Keine	
GB-A-1526621	27-09-78	Keine	
DE-B-1046466		Keine	
US-A-3490990	20-01-70	Keine	

EPO FORM P0473

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82