



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer :

0 034 219
B2

(12)

NEUE EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag der neuen Patentschrift :
16.04.86

(51) Int. Cl.⁴ : **D 21 C 9/16**

(21) Anmeldenummer : **80108011.0**

(22) Anmeldetag : **18.12.80**

(54) Verfahren zur Bleiche von Zellstoffen mittels organischer Persäure.

(30) Priorität : **16.02.80 DE 3005947**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung :
26.08.81 Patentblatt 81/34

(45) Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung : **17.11.82 Patentblatt 82/46**

(45) Bekanntmachung des Hinweises auf die Entscheidung über den Einspruch : **16.04.86 Patentblatt 86/16**

(84) Benannte Vertragsstaaten :
AT BE CH DE FR GB IT LI LU NL SE

(56) Entgegenhaltungen :
DE-A- 2 219 505
DE-A- 2 519 299
DE-B- 1 165 576
US-A- 3 193 445
"TAPPI", Band 49, Nr. 2, Februar 1966, Seiten 49-52
"TAPPI", Band 49, Nr. 10, Oktober 1966, Seiten 452-456
"Pulp and Paper Magazine of Canada", Band 73, 1972, Seiten 123-131

(73) Patentinhaber : **Degussa Aktiengesellschaft**
Weissfrauenstrasse 9
D-6000 Frankfurt am Main 1 (DE)

(72) Erfinder : **Krüger, Horst, Dr.**
Martinstrasse 42
D-6100 Darmstadt (DE)
Erfinder : **Berndt, Wilhelm, Dr.**
B.V. Suttner-Ring 11a
D-6000 Frankfurt am Main (DE)
Erfinder : **Süss, Hans Ulrich, Dr.**
Heinr.-Heine Strasse 2
D-6458 Rodenbach (DE)

B2

EP 0 034 219

Beschreibung

Die auf chemischem Wege gewonnenen Zellstoffe, wie sie zum Beispiel aus dem Sulfitverfahren oder den alkalischen Natron- oder Sulfatverfahren anfallen, enthalten neben dem Hauptbestandteil Cellulose noch geringe Mengen Lignin, Hemicellulosen und einige andere Bestandteile. Die genannten Begleitstoffe der Cellulose, vor allem das Lignin, bewirken die Verfärbung des Zellstoffes oder daraus hergestellter Produkte.

Um aus dem Zellstoff Papier oder andere Produkte von hoher Weiße, die nicht zur Vergilbung neigen, herzustellen, ist eine Entfernung der nach dem chemischen Aufschluß verbliebenen Begleitstoffe durch eine Mehrstufenbleiche notwendig.

Die Veröffentlichung Tappi, Vol. 49, Nr. 10, (452-456) 1966 betrifft die Behandlung von Hochausbeutezellstoff und Holzschliff mit Peressigsäure im sauren Bereich. An diese schließt sich ohne zwischengeschaltete Waschung ein Bleichschritt an, bei dem man nach der Erhöhung des pH-Werts auf 7-8 einen Teil der in der ersten Stufe nicht verbrauchten Peressigsäure zur Verbesserung des Helligkeitswertes nutzt.

Da dieses Verfahren auf die Delignifizierung von Zellstoffen abzielt, arbeitet man mit sehr hohen Konzentrationen von Persäure, die zwischen 10 und 40 Gew.-%, bezogen auf den trockenen Zellstoff, liegen.

In Bleichverfahren setzt man jedoch deutlich geringere Mengen an Persäure ein.

Es ist aus der DE-C-22 19 505 bekannt, Zellstoff in einem mehrstufigen Verfahren mittels Peroxid und Persäuren zu bleichen. Dabei wird der Zellstoff, gegebenenfalls nach einer sauren Vorbehandlung, in der ersten Stufe mit einem Peroxid, in der zweiten Stufe mit einer organischen Persäure und in der dritten 20 Stufe mit einem Peroxid gebleicht. Zwischen den einzelnen Bleichstufen wird der Zellstoff ausgiebig mit Wasser gewaschen.

Organische Persäuren werden nach der klassischen Methode durch Umsetzung von Carbonsäuren mit Wasserstoffperoxid erhalten. Durch Vermischen von niederen aliphatischen Carbonsäuren mit wässrigem 30-90 Gew.-%igem Wasserstoffperoxid in Gegenwart von Säuren entstehen in einer Gleichgewichtsreaktion Lösungen von Percarbonsäuren (« Methodicum Chemicum », C-O Verbindungen, Band 5, Seite 737-739, Thieme Verlag, Stuttgart, 1975 ; Ullmanns Enzyklopädie der techn. Chemie, 3. Auflage 1962, 13. Band Seite 254 ; 4. Auflage 1979, 17. Band, Seite 669).

In der DE-A-25 19 299 wird ein Verfahren zur Herstellung von Perpropionsäurelösungen beschrieben. Ein erheblicher Nachteil des aus der DE-C-22 19 505 bekannten Verfahrens liegt darin, daß zur 30 Bleiche mit Persäure eine Gleichgewichtspersäure eingesetzt wird. Denn bei der Darstellung der Gleichgewichtspersäure muß ein sehr hoher Überschuß an Carbonsäure eingesetzt werden, um das Gleichgewicht möglichst weit auf die Seite der Persäure zu verschieben. Das nicht zur Persäure umgesetzte Wasserstoffperoxid geht nämlich bei der an die Persäurebleichstufe anschließende Wäsche des Zellstoffes verloren. Bei dem bekannten Verfahren wird eine Gleichgewichtspersäure eingesetzt, bei 35 deren Herstellung ein 8- bis 10facher Überschuß an Carbonsäure verwendet wird. Aufgrund der dazu benötigten Carbonsäuremengen ist das bekannte Bleichverfahren unwirtschaftlich.

Eine Verringerung dieses Überschusses spart zwar Carbonsäure, führt aber zu einem höheren Restgehalt an Wasserstoffperoxid und somit zu einem ebenfalls unwirtschaftlich hohen Wasserstoffperoxidbedarf.

40 Ein weiterer Nachteil des Verfahrens gemäß der DE-C-22 19 505 liegt darin, daß bei der Verwendung von Gleichgewichtspersäure aufgrund der langsamen Gleichgewichtseinstellung große Vorratsgefäß notwendig sind. So benötigt eine mittlere Zellstofffabrik bereits Reaktionsgefäß mit einem Volumen bis zu 100 m³.

Die alternative Darstellung der Persäure aus Carbonsäureanhydrid ist, ebenso wie der Einsatz reiner 45 Persäure, wegen der Gefährlichkeit konzentrierter organischer Perverbindungen aus Gründen der Betriebssicherheit nicht möglich.

So bildet sich bei der Reaktion von Carbonsäureanhydrid mit zum Beispiel Wasserstoffperoxid neben der Persäure auch das gefährliche, zur spontanen Zersetzung neigende Diacylperoxid.

Auch die Darstellung von Persäure aus Carbonsäureanhydrid und Peroxid in der Zellstoffpulpe 50 selbst, ist wegen der dann vorliegenden Verdünnung nur mit hohen Peroxidverlusten durchzuführen.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Bleiche von Zellstoff unter Verwendung von organischen Persäuren im sauren Bereich und Wasserstoffperoxid im alkalischen Bereich, bei dem man eine Persäure, die einen Gehalt an Persäure von 5 bis 40 Gew.-% und einen Gehalt an Wasserstoffperoxid von 10 bis 50 Gew.-% aufweist, und die man aus einer organischen Carbonsäure einer Konzentration von

55 50 bis 100 Gew.-% durch Umsetzung mit Wasserstoffperoxid einer Konzentration von 30 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 50 bis 70 Gew.-%, in Gegenwart einer Mineralsäure bei einer Temperatur zwischen 20 und 100 °C, vorzugsweise 50 bis 80 °C herstellt, unter der Maßgabe verwendet, daß sich die Mengen an Persäure auf 0,1 bis 5 Gew.-% und die an Peroxid auf 0,2 bis 3,0 Gew.-%, bezogen auf atro Zellstoff, belaufen, nach dieser Bleichstufe den Zellstoff nicht auswäscht, die zur Durchführung der alkalischen 60 Bleichstufe mit Peroxid notwendige Menge an Alkali in Form einer wässrigen Lösung hinzufügt und die Bleiche mit Peroxid ohne weiteren Zusatz von Peroxid durchführt.

Es wird dabei der aus der sauren Persäurebleichstufe verbleibende Überschuß an Peroxid für die Peroxidbleiche verwendet. Als Carbonsäuren können Essigsäure oder Propionsäure verwendet werden.

0 034 219

Die Temperaturen in den Bleichstufen können zwischen 20 und 140 °C, vorzugsweise zwischen 40 und 90 °C, liegen. Die Stoffdichte kann bei der Persäurebleichstufe zwischen 5 und 30 %, vorzugsweise 10 bis 15 %, bezogen auf atro Zellstoff betragen.

Bei der Peroxidbleichstufe kann die Stoffdichte 5 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 15 Gew.-%, bezogen auf atro Zellstoff betragen. Bei schwer bleichbaren Zellstoffen kann die Bleichstufenfolge Persäure/Peroxid wiederholt werden. Es ist jedoch auch möglich, vor der Bleichsequenz Persäure/Peroxid eine zusätzliche alkalische Peroxidbleichstufe durchzuführen. Im Anschluß an das erfindungsgemäße Bleichverfahren können weitere bekannte Bleichstufen, wie zum Beispiel Hypochlorit oder Chlordioxid, durchgeführt werden.

10 Aufgrund des erfindungsgemäßen Verfahrens kann das chloridfreie Abwasser nach der Peroxidbleichstufe eingedampft und der Verbrennung zugeführt werden. Dabei ist es möglich, bei der Eindampfung nach der Neutralisation des Abwassers die für die Persäureherstellung verwendete Carbonsäure zurückzugewinnen.

15 Das erfindungsgemäße Verfahren kann in einem zur Verdrängungsbleiche geeigneten Bleichturm gegebenenfalls wiederholt durchgeführt werden, wobei die verdrängte Persäurelösung nach der Mischung mit Alkali dem Bleichturm wieder zur Peroxidbleiche zugeführt wird.

Der Verzicht auf die Wäsche des Zellstoffes nach der Persäurestufe erlaubt es, nach einer Alkalisierung durch Zugabe einer Natronlauge-Lösung, den gesamten Gehalt der Pulpe an Wasserstoffperoxid zur weiteren Bleiche zu nutzen. Dies bedeutet, daß eine Gleichgewichtsperscarbonsäure auch mit 20 hohem Peroxidgehalt wirtschaftlich genutzt werden kann, oder daß eine Gleichgewichtseinstellung nicht abgewartet werden muß.

25 Aufgrund dessen kann einerseits mit erheblich geringeren Carbonsäuremengen gearbeitet werden, und andererseits können auch sehr viel kleinere Reaktoren zur Darstellung der bei der Bleiche benötigten Persäuremengen zur Anwendung kommen. Diese können dann im Durchfluß betrieben werden, was zusätzlich zur Sicherheit des Verfahrens beiträgt. So können beispielsweise für eine 200 tato Zellstoff-Fabrik mit einem Bedarf von 1 % Persäure bei geeigneter Reaktionsführung mit nur 2,5 t Eisessig 2 t Peressigsäure in einem nur etwa 300 l/h fassenden Durchflußreaktor erzeugt werden.

30 Dabei wird zwar nur die Hälfte des eingesetzten Wasserstoffperoxids zur Persäure umgesetzt. Das nicht zur Reaktion gebrachte Wasserstoffperoxid wird jedoch durch das erfindungsgemäße Verfahren zur weiteren Zellstoffbleiche wirksam verwendet.

Beispiel 1

Gebleicht werden soll ein mittelharter Fichtensulfit-Papierzellstoff (18,5 Kappa) in drei Stufen auf 35 einen Weißgehalt von über 88 (Elrepho F 6) mit der Bleichsequenz P-PES-P (Peroxid-Persäure-Peroxid). Die angegebenen prozentzahlen sind Gewichtsprozent.

a) Nach dem in der DE-C-2 219 505 beschriebenen Verfahren :

40	1. Stufe	2,2% H ₂ O ₂ 2,2% NaOH	1,5 Std.	18% Stoffd.	60°C
	Waschung				
	2. Stufe	1,0% Peressigsäure	(als 10% Gleichgewichtspersäure eingesetzt)		
		1 Std.	12% Stoffd.	60°C	
45	Waschung				
	3. Stufe	1,0% H ₂ O ₂ 2,0% NaOH	2,5 Std.	12% Stoffd.	60°C

Waschung

50 b) Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren :

55	1. Stufe	2,2% H ₂ O ₂ 2,2% NaOH	1,5 Std.	18% Stoffd.	60°C
	Waschung				
	2. Stufe	1,0% H ₂ O ₂ 1,0% Peressigsäure	1 Std.	12% Stoffd.	60°C
60	Keine Wäsche, sondern Einmischung von:				
	3. Stufe	2,2% NaOH	2,5 Std.	10% Stoffd.	60°C
65	Waschung				

0 034 219

Nach a) wird ein Weißgehalt von 88,7,
nach b) ein Weißgehalt von 88,4 erhalten.

Für die Bleiche von 100 kg Zellstoff nach Variante a) ergibt sich bei der Anwendung einer handelsüblichen 10 % Peressigsäure-Lösung ein Bedarf von 8,5 kg Eisessig.

5 Setzt man dagegen nach dem erfindungsgemäßen Verfahren (Variante b) ein Gemisch von H_2O_2 und Peressigsäure (1 : 1) ein, das durch Umsetzung von H_2O_2 (70 %) mit Eisessig in Gegenwart katalytischer Mengen Schwefelsäure bei 60 °C und einer Stunde Reaktionszeit erhalten wurde, so werden hier für die Bleiche von 100 kg Zellstoff nur 1,25 kg Eisessig benötigt.

10 Beispiel 2

Hier soll ein Buchensulfit-Kunstfaserzellstoff mit der Bleichfolge PES-P-H (Persäure-Peroxid-Hypochlorit) gebleicht werden. Die angegebenen Prozentzahlen sind Gewichtsprozent.

15 a) Nach dem in der DE-C-2 219 505 beschriebenen Verfahren :

1. Stufe 0,5% Peressigsäure 1 Std. 12% Stoffd. 70°C

Waschung

20 2. Stufe 0,8% H_2O_2 6,0% NaOH 1,5 Std. 10% Stoffd. 80°C

Waschung

25 3. Stufe 0,4% NaOCl 3,0 Std. 10% Stoffd. 40°C

Waschung

30 b) Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren :

1. Stufe 0,5% Peressigsäure 1 Std. 12% Stoffd. 70°C

35 0,8% H_2O_2
Keine Wäsche, sondern Einmischung von:

2. Stufe 6,0% NaOH 1,5 Std. 10% Stoffd. 80°C

40 Waschung
3. Stufe 0,4% NaOCl 3 Std. 10% Stoffd. 40°C

45 Waschung

Ergebnisse

	Variante a)	Variante b)
50	Weißgehalt (Elrepho F 6)	91,4
	α -Cellulose %	90,9
55	Viskosität (mp)	126
		128

60 Es ergeben sich erhebliche Einsparungen an Essigsäure nach dem erfindungsgemäßen Verfahren. Bei Variante a) werden bei Verwendung einer 10 %igen Gleichgewichtsperessigsäure zur Bleiche von 100 kg Zellstoff 4,25 kg Eisessig benötigt.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren (Variante b) wird das zur Bleiche von 100 kg Zellstoff benötigte H_2O_2 /Peressigsäure-Gemisch (1,6 : 1) aus H_2O_2 (50 %) und Eisessig in Gegenwart katalytischer Mengen Schwefelsäure bei 60 °C und einer Reaktionszeit von 1 Stunde mit nur 0,88 kg Essigsäure hergestellt.

Patentanspruch

- Verfahren zur Bleiche von Zellstoff unter Verwendung von organischen Persäuren im sauren Bereich und Wasserstoffperoxid im alkalischen Bereich, bei dem man eine Persäure, die einen Gehalt an Persäure 5 von 5 bis 40 Gew.-% und einen Gehalt an Wasserstoffperoxid von 10 bis 50 Gew.-% aufweist, und die man aus einer organischen Carbonsäure einer Konzentration von 50 bis 100 Gew.-%, vorzugsweise 90 bis 100 Gew.-%, durch Umsetzung mit Wasserstoffperoxid einer Konzentration von 30 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 50 bis 70 Gew.-%, in Gegenwart einer Mineralsäure bei einer Temperatur zwischen 20 und 100 °C, vorzugsweise 50 bis 80 °C herstellt, unter der Maßgabe verwendet, daß sich die Mengen an 10 Persäure auf 0,1 bis 5 Gew.-% und die an Peroxid auf 0,2 bis 3,0 Gew.-%, bezogen auf atro Zellstoff, belaufen, nach dieser Bleichstufe den Zellstoff nicht auswäscht, die zur Durchführung der alkalischen Bleichstufe mit Peroxid notwendige Menge an Alkali in Form einer wässrigen Lösung hinzufügt und die Bleiche mit Peroxid ohne weiteren Zusatz von Peroxid durchführt.

15 **Claim**

- A process for bleaching cellulose using organic peracids in the acid range and hydrogen peroxide in the alkaline range, in which a peracid is used which contains from 5 to 40 % by weight of peracid and from 20 10 to 50 % by weight of hydrogen peroxide, and which is produced from an organic carboxylic acid of a concentration of from 50 to 100 % by weight, preferably from 90 to 100 % by weight, by reacting with hydrogen peroxide of a concentration of from 30 to 90 % by weight, preferably from 50 to 70 % by weight, in the presence of a mineral acid at a temperature of from 20 to 100 °C, preferably from 50 to 80 °C, with the proviso that the quantities of peracid amount to from 0.1 to 5 % by weight and those of peroxide to from 25 0.2 to 3.0 % by weight, based on completely dry cellulose, the cellulose is not washed out after this bleaching stage, the quantity of alkali necessary for carrying out the alkaline bleaching stage with peroxide is added in the form of an aqueous solution and bleaching with peroxide is carried out without adding more peroxide.

30 **Revendication**

- Procédé pour le blanchiment de cellulose, avec emploi de peracides organiques en milieu acide, dans lequel on utilise des peroxydes d'hydrogène en milieu alcalin, un peracide qui présente une teneur 35 en peracide de 5 à 40 % en poids et une teneur en eau oxygénée de 10 à 50 % en poids, et que l'on a préparé à partir d'un acide carboxylique organique à une concentration de 50 à 100 %, en poids, de préférence 90 à 100 % en poids, par réaction avec de l'eau oxygénée à la concentration de 30 à 90 % en poids, de préférence 50 à 70 % en poids, en présence d'un acide minéral, à une température comprise 40 entre 20 et 100 °C, de préférence 50 à 80 °C, dans des conditions telles que les proportions de peracide se situent entre 0,1 et 5 % en poids, et celles de peroxyde de 0,2 à 3 % en poids calculé sur la cellulose sèche, qu'après l'étape de blanchiment par le peracide, on ne lave pas la cellulose, que la quantité d'alkali nécessaire pour réaliser l'étape de blanchiment alcalin avec du peroxyde est ajoutée sous forme de solution aqueuse, et que le blanchiment au peroxyde est effectué sans autre addition de peroxyde.

45

50

55

60

65