

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑲ Anmeldenummer: **80103278.0**

⑤① Int. Cl.³: **D 21 C 3/00**

⑳ Anmeldetag: **12.06.80**

③① Priorität: **25.06.79 DE 2925544**

⑦① Anmelder: **BAYER AG, Zentralbereich Patente, Marken und Lizenzen, D-5090 Leverkusen 1, Bayerwerk (DE)**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung: **07.01.81**
Patentblatt 81/1

⑦② Erfinder: **Blank, Heinz Ulrich, Dr., Im Geusfelde 35, D-5068 Odenthal (DE)**
Erfinder: **Klag, Günther, Dr., Emil-Noide-Strasse 19, D-5090 Leverkusen 1 (DE)**
Erfinder: **Schnegg, Peter, Dr., Heidberger Strasse 44, D-5068 Odenthal (DE)**

⑧④ Benannte Vertragsstaaten: **AT BE DE FR GB IT SE**

⑤④ **Verfahren zur Delignifizierung von Lignocellulose-Materialien.**

⑤⑦ Aufschliessen von Lignocellulose-Materialien unter üblichen Kochbedingungen mit üblichen Kochflüssigkeiten unter Zusatz von Nitroanthrachinon-Verbindungen.

EP 0 021 264 A1

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT
Zentralbereich
Patente, Marken und Lizenzen

5090 Leverkusen, Bayerwerk
Gai/bc

Verfahren zur Delignifizierung von Lignocellulose-
Materialien

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Delignifizierung von Lignocellulose-Materialien unter Zusatz von Nitroanthrachinon-Verbindungen.

- 5 In Svensk Papperstidning 71, S. 857-863 (1968) ist beschrieben, daß Nitrobenzol und Nitrobenzoesäuren eine inhibierende Wirkung auf die alkalische Kettenkürzungsreaktion bei der Delignifizierung haben. In der gleichen Literaturstelle ist angegeben, daß diese Erkenntnisse sich nicht in einer technischen Anwendung durchgesetzt haben.
- 10 Es wurde nun ein Verfahren zur Delignifizierung von Lignocellulose-Materialien durch Aufschließen von Lignocellulose-Materialien mit üblichen Kochflüssigkeiten bei üblichen Kochbedingungen gefunden, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man eine oder mehrere Nitroanthra-
- 15 chinon-Verbindungen zusetzt.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren können die verschiedensten Lignocellulose-Materialien delignifiziert werden. Beispielsweise sind Nadelhölzer, wie Fichte, Kiefer und Tanne, Laubhölzer, wie Buche, Birke, Eucalyptus, Espe, Pappel, Weide, Hainbuche, Erle, Eiche und Ahorn

20 und Stroh und Bagasse von Einjahrespflanzen geeignet.

Vorzugsweise werden nach dem erfindungsgemäßen Verfahren Fichte, Kiefer, Tanne, Birke und Buche delignifiziert.

Beim erfindungsgemäßen Verfahren zur Delignifizierung von Lignocellulosematerialien wird der Kochflüssigkeit
5 eine odere mehrere Nitroanthrachinon-Verbindungen zugesetzt. Als Kochflüssigkeit kann eine der üblichen Kochflüssigkeiten für alkalische Kochverfahren oder Sulfit-Verfahren oder ähnliche Verfahren verwendet werden. Der Begriff "alkalische Kochverfahren" umfaßt verschiedene
10 Verfahren, beispielsweise das Soda-Verfahren, das Sulfat-Verfahren, das Polysulfid-Verfahren und ähnliche, und der hier verwendete Begriff "Sulfit-Verfahren" umfaßt verschiedene Verfahren, beispielsweise das alkalische, neutrale und saure Sulfitverfahren, das Bisulfitverfahren und ähnliche (s. P. Lengyel, S. Morvay, Chemie und
15 Technologie der Zellstoffherstellung, Güttinger-Staib Verlag, Biberach/Riss, 1973, Seiten 62 ff).

Bevorzugt erfolgen die erfindungsgemäßen Zusätze zu alkalischen Kochflüssigkeiten, wie sie beispielsweise in
20 den als Sodaprozeß, Sulfatprozeß und Polysulfidprozeß bekannten Verfahren verwendet werden. Ganz besonders bevorzugt erfolgen die erfindungsgemäßen Zusätze zu alkalischen Kochflüssigkeiten, wie sie in dem als Sodaprozeß bekannten Verfahren verwendet werden.

25 Beispielsweise kann man das erfindungsgemäße Verfahren in einem geschlossenen Reaktionsgefäß durchführen, in dem das Lignocellulose-Material mit der Kochflüssigkeit bei Maximaltemperaturen im Bereich von 150 bis 200°C, vorzugsweise von 160 bis 180°C, über einen Zeitraum von
30 0,5 bis 480 Minuten, vorzugsweise von 15 bis 200 Minuten, behandelt wird.

- Nach dieser Aufschlußbehandlung kann das delignifizierte Material auf übliche Weise aufgearbeitet werden, beispielsweise indem man die Kochflüssigkeit vom Lignocellulosematerial verdrängt durch Zugabe von Wasser oder
- 5 einer wäßrigen, gegenüber dem Lignocellulosematerial inerten Flüssigkeit. Das so bearbeitete und gegebenenfalls zusätzlich mechanisch zerfaserte Lignocellulosematerial kann ohne weitere Behandlung verwendet oder üblichen Bleichverfahren unterworfen werden.
- 10 Alternativ kann das delignifizierte Lignocellulosematerial auf folgende Weise weiter behandelt werden: Das Material wird in einer wäßrigen Suspension, deren Gehalt an Lignocellulosematerial 2 bis 40 Gew.-% beträgt, während
- 15 0,5 bis 60 Minuten bei 20 bis 90°C mit 2 bis 20 Gew.-% einer Alkalimetallbase, und gegebenenfalls anschließend mit Sauerstoff oder einem sauerstoffhaltigen Gas während 0,5 bis 120 Minuten bei einer Temperatur von 80 bis 150°C und einem Sauerstoffpartialdruck von 1,4 bis 14 kg/cm² behandelt.
- 20 Wenn das eingesetzte Lignocellulosematerial aus Holz besteht ist es vorteilhaft, dieses zunächst in Schnitzel überzuführen.
- Die Nitroanthrachinonverbindungen können dem Lignocellulosematerial auch schon während der Imprägnierung zuge-
- 25 setzt werden.

Es kann auch vorteilhaft sein, Nitroanthrachinonverbindungen auf das Lignocellulosematerial in einer Vorbehandlungsphase zusammen mit den Aufschlußchemikalien in dem Temperaturbereich von etwa 90 - 150°C derart einwirken zu

lassen, daß der Ligningehalt nicht wesentlich, d.h. zu weniger als 20 % in Lösung gebracht wird und daß gegebenenfalls der nicht in das Lignocellulosematerial eingedrungene Anteil an Nitroanthrachinonverbindungen zurückgewonnen werden kann.

Erfindungsgemäß werden in das Aufschlußverfahren eine oder mehrere Nitroanthrachinonverbindungen zugesetzt. Hierfür kommen beispielsweise Mono- und/oder Dinitroanthrachinone in Frage, die gegebenenfalls zusätzlich zu den Nitrogruppen einen oder mehrere weitere Substituenten aufweisen können. Als weitere Substituenten kommen beispielsweise Alkyl-, Alkoxy-, Halogen-, Amino-, Hydroxy-, Carboxy- und/oder Sulfogruppen und/oder angeordnete iso- oder heterocyclische Ringe in Frage. Bevorzugt als weitere Substituenten sind Alkyl- und Alkoxygruppen mit je 1 bis 4 C-Atomen, sowie Chloro- und/oder Sulfogruppen. Die Anzahl der weiteren Substituenten kann beispielsweise 1 bis 6, vorzugsweise 1 bis 4, sein. Beispiele für zuzusetzende Nitroanthrachinon-Verbindungen sind: 1- und 2-Nitroanthrachinon; 1,5-, 1,6-, 1,7-, 1,8-, 2,6- und 2,7-Dinitroanthrachinon; 1-Nitro-5-, 1-Nitro-7-, 1-Nitro-8-sulfo-anthrachinon; 1-Nitro-4-chlor-5-sulfo-anthrachinon; 1-Nitro-5-, 1-Nitro-6-, 1-Nitro-8-, 2-Nitro-1-chlor-anthrachinon; 2-Nitro-4,5-dichlor-anthrachinon; 2-Nitro-1,4-, 1-Nitro-5,8-diamino-anthrachinon; 1-Nitro-4-amino-anthrachinon; 1,3-Dinitro-4-amino-anthrachinon; 1-Nitro-4-hydroxy-anthrachinon; 1-Nitro-3,4-, 1-Nitro-5,8-, 1,5-Dinitro-4,8-dihydroxy-anthrachinon; 1,5-Dinitro-4,8-dihydroxy-3,7-disulfo-anthrachinon; 1,8-Dinitro-4,5-dihydroxy-anthrachinon; 1,5-Dinitro-2,6-dihydroxy-3,7-disulfo-anthrachinon; 2-Nitro-3,4,7-trihydroxy-anthrachinon; 1-Nitro-4-ethoxy-anthrachinon; 1-Nitro-2-, 2-Nitro-3-carboxy-anthrachinon; 1-Nitro-3-carboxy-4-amino-anthrachinon, 4,4'-Dinitro-1,1'-dianthrimid; 1-Nitro-4-, 2-Nitro-1-methyl-anthrachinon;

1-Nitro-4-brom-anthrachinon; 1-Nitro-3-sulfo-4-brom-anthra-
chinon und 1-Nitro-5-ethoxy-anthrachinon.

Es ist auch möglich, anstelle der Nitroanthrachinonver-
bindungen oder zusätzlich die partiell kernhydrierten

5 Derivate von Nitroanthrachinonverbindungen und/oder deren
tautomere Formen einzusetzen.

Bevorzugt werden 1- und 2-Nitroanthrachinon, 1,5-, 1,6-,
1,7-, 1,8-, 2,6- und 2,7-Dinitroanthrachinon, 1-Nitro-5-
chlor-anthrachinon, 1-Nitro-8-sulfo-anthrachinon, 1-Nitro-
10 4-amino-anthrachinon, 1-Nitro-4-hydroxy-anthrachinon, 1-
Nitro-2-carboxy-anthrachinon, 1-Nitro-5-ethoxy-anthra-
chinon und/oder 2-Methyl-1-nitro-anthrachinon, insbesondere
die vorgenannten Dinitroverbindungen, zugesetzt.

Die vorgenannten Verbindungen können jeweils für sich alleine oder
15 in beliebigen Mischungen untereinander zugesetzt werden.

Besonders bevorzugt ist der Zusatz von Mischungen, die
nicht weiter substituierte Mono- und/oder Dinitroanthra-
chinone enthalten. Solche Mischungen können beispielsweise bei der
technischen Nitrierung von Anthrachinon und/oder Mononitroanthra-
20 chinon erhalten werden. Insbesondere können in das erfindungsgemäße
Verfahren Mischungen von Mono- und/oder Dinitroanthrachinonen ein-
gesetzt werden, die anfallen, wenn man Anthrachinon in technischem
Maßstab mono- oder dinitriert und/oder Mononitroanthrachinongemische
nitriert und aus den dabei anfallenden Produkten beispielsweise die
25 als Farbstoffzwischenprodukte wichtigen Isomeren, z.B. 1-Nitro-, 1,5-
und/oder 1,8-Dinitro-anthrachinon, abtrennt. Die letztge-
nannten Mischungen, die als wesentliche Bestandteile z.B.
1,5-, 1,6-, 1,7-, 1,8-, 2,6- und/oder 2,7-Dinitro-anthrachinon ent-
halten können, stellten bisher unerwünschte Nebenprodukte bei der An-
30 thrachinon-Nitrierung dar. Insbesondere bevorzugte Mischungen enthal-
ten beispielsweise 0 bis 3 Gew.-% 1-Nitroanthrachinon, 5 bis 12 Gew.-%
1,5-Dinitroanthrachinon, 15 bis 35 Gew.-% 1,6-Dinitroanthrachinon, 15
bis 35 Gew.-% 1,7-Dinitroanthrachinon, 15 bis 50 Gew.-% 1,8-Dinitro-
anthrachinon, 0,5 bis 3 Gew.-% 2,6-Dinitroanthrachinon und 0,5 bis 3
35 Gew.-% 2,7-Dinitroanthrachinon.

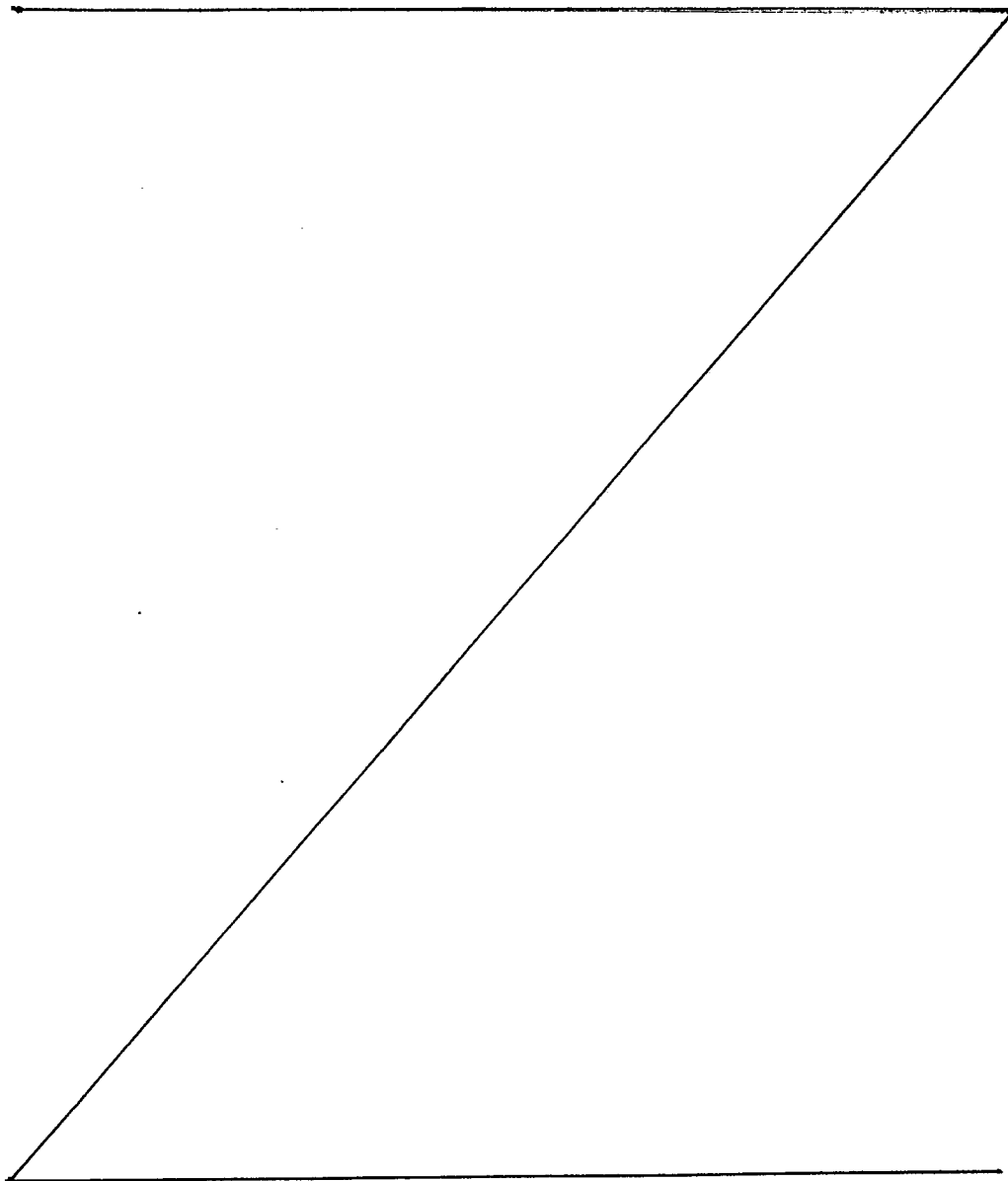
Die erfindungsgemäßen Zusätze von Nitroanthrachinon-
Verbindungen können beispielsweise in Mengen von 0,001
bis 10 Gew.-% erfolgen, bezogen auf eingesetztes Ligno-
cellulose-Material. Vorzugsweise werden 0,01 bis 1,0
5 Gew.-% der Zusätze, bezogen auf Lignocellulose-Material,
eingesetzt.

Das erfindungsgemäße Verfahren hat den Vorteil, daß es
zu einer wesentlichen Beschleunigung der Delignifizie-
rung im Sodaprozeß führt. Auch beim Sulfatprozeß und
10 Polysulfidprozeß wird eine deutliche Beschleunigung
beobachtet. Das erfindungsgemäße Verfahren hat weiter-
hin den Vorteil, daß bisher als unerwünschte Nebenpro-
dukte bei der Nitrierung von Anthrachinon anfallende
Stoffe und Stoffgemische einer technisch vorteilhaften
15 Verwertung zugeführt werden können.

Die Vergrößerung der Delignifizierungsgeschwindigkeit kann
je nach den Gegebenheiten in unterschiedlicher Weise
genutzt werden. Eine vorgegebene Kappa-Zahl kann z.B.
in kürzerer Zeit erreicht, d.h. die Kapazität eines
20 bereits installierten Zellstoff-Kochers erweitert wer-
den. Es kann aber auch bei erniedrigter maximaler Koch-
temperatur aufgeschlossen werden. In beiden Fällen wird
Energie eingespart. Anstelle einer Verkürzung der Koch-
zeit und/oder einer Erniedrigung der maximalen Kochtem-
25 peratur kann auch mit einem verminderten Chemikalien-
einsatz gearbeitet werden, was sich in bekannter Weise
(s. TAPPI, 50(8), S. 400 (1967)) günstig auf die ver-
ringerte Bildung stark riechender Nebenprodukte aus-
wirkt. In welcher Weise diese Vorteile im Einzelfall
30 optimal genutzt werden können hängt von den Gegebenhei-

ten des angewendeten Zellstoffherstellungsverfahrens ab.

Außer der Beschleunigung der Delignifizierung wird mit dem erfindungsgemäßen Verfahren eine stabilisierende Wirkung auf die Cellulose erzielt, so daß bei gegebener
5 Kappa-Zahl der Zellstoff in höherer Ausbeute erhalten werden kann.



Beispiel 1

- Schnitzel von Fichtenholz wurden in einem Laborkocher mit einer Sodakochlauge aufgeschlossen, die 22 % aktives Alkali enthielt (bezogen auf das Gewicht des Holzes).
- 5 Das Verhältnis von Flüssigkeit zu Holz betrug 4:1, die Ankochzeit 60 Minuten, die Fertigkochzeit bei 175°C 80 Minuten (Aufschluß A). In gleicher Weise wurde ein weiterer Aufschluß durchgeführt (Aufschluß B), bei dem jedoch dem Gemisch aus Holz und Kochlauge 0,1 Gew.-% (be-
- 10 zogen auf ofentrockenes Holz) einer Dinitroanthrachinonmischung folgender Zusammensetzung zugesetzt wurde:

- 30,7 Gew.-% 1,8-Dinitroanthrachinon
 27,1 Gew.-% 1,6-Dinitroanthrachinon
 23,0 Gew.-% 1,7-Dinitroanthrachinon
 15 10,0 Gew.-% 1,5-Dinitroanthrachinon
 1,1 Gew.-% 2,7-Dinitroanthrachinon
 1,0 Gew.-% 2,6-Dinitroanthrachinon
 0,7 Gew.-% 1-Nitroanthrachinon
 6,4 Gew.-% sonstige Nitroanthrachinonderivate.

- 20 Bei diesen Aufschlüssen wurden folgende Ergebnisse erhalten:

	Kappa-Zahl	Zellstoffausbeute
Aufschluß A	107	58,1 %
Aufschluß B	56	51,9 %

Beispiel 2

- 5 a) Schnitzel von Fichtenholz wurden in einer Sodakoch-
lauge aufgeschlossen, die 22 % aktives Alkali ent-
hielt (bezogen auf das Gewicht des Holzes). Das
Verhältnis von Flüssigkeit zu Holz betrug 4:1, die
Ankochzeit 60 Minuten, die Fertigkochzeit bei 175°C
116 Minuten. Bei diesem Aufschluß betrug die Zell-
stoffausbeute 51,5 % bei einer Kappa-Zahl von 67.
- 10 b) Es wurde verfahren wie bei a), jedoch wurde der Koch-
lauge 0,1 Gew.-% (bezogen auf ofentrockenes Holz)
der in Beispiel 1 beschriebenen Dinitroanthrachinon-
mischung zugefügt. Bei diesem Aufschluß wurde eine
Kappa-Zahl von 67 bereits nach einer Fertigkochzeit
von 56 Minuten bei 175°C erzielt. Die Zellstoffaus-
15 beute betrug 53,6 %.

Beispiel 3

- a) Es wurde verfahren wie in Beispiel 2 a).
- 20 b) Es wurde verfahren wie in Beispiel 2 b). Die Aus-
beute von 51,5 % Zellstoff wurde bereits nach 86
Minuten Fertigkochzeit bei 175°C erzielt. Die
Kappa-Zahl lag bei 53.

Beispiel 4

- 25 a) Schnitzel von Fichtenholz wurden in einem Labor-
zellstoffkocher einem Sulfataufschluß unterworfen.
Das Verhältnis von Kochlauge zu Holz betrug 4:1.
Die Kochlauge enthielt 17,5 % effektives Alkali

bei einer Sulfidität von 47 %. Die Ankochzeit betrug 60 Minuten, die Fertigkochzeit bei 175°C 40 Minuten. Die Zellstoffausbeute betrug 53,7 %, die Kappa-Zahl 54.

- 5 b) In einem weiteren Aufschluß entsprechend a) wurde unter den selben Bedingungen gearbeitet, der Kochlauge wurden jedoch 0,1 Gew.-% (bezogen auf ofentrockenes Holz) eines Dinitroanthrachinongemisches folgender Zusammensetzung zugefügt:
- 10 33,0 Gew.-% 1,6-Dinitroanthrachinon
 21,7 Gew.-% 1,8-Dinitroanthrachinon
 21,6 Gew.-% 1,7-Dinitroanthrachinon
 6,5 Gew.-% 1,5-Dinitroanthrachinon
 1,9 Gew.-% 2,6-Dinitroanthrachinon
15 1,8 Gew.-% 2,7-Dinitroanthrachinon
 1,4 Gew.-% 1-Nitroanthrachinon.

Nach einer Fertigkochzeit von 40 Minuten bei 175°C wurde eine Zellstoffausbeute von 52,4 % erhalten bei einer Kappa-Zahl von 46.

20 Beispiel 5

- a) Schnitzel von Fichtenholz wurden bei einem Verhältnis von Kochlauge zu Holz von 4:1 einem Aufschluß nach dem Sulfatverfahren unterworfen. Das effektive Alkali, bezogen auf das Gewicht des Holzes, betrug
- 25 17,5 %, die Sulfidität 47 %. Nach einer Ankochzeit von 60 Minuten und einer Fertigkochzeit von 45 Minuten bei 175°C wurde eine Zellstoffausbeute von

52,7 % bei einer Kappa-Zahl von 48 erzielt.

- 5 b) Bei einem weiteren Aufschluß wurde entsprechend a) verfahren, jedoch wurden, bezogen auf ofentrockenes Holz, 0,1 Gew.-% des in Beispiel 4 angegebenen Gemisches von Dinitroanthrachinonen zugesetzt. Eine Kappa-Zahl von 48 wurde bereits nach 39 Minuten Fertigmachzeit bei 175°C erzielt. Die Zellstoffausbeute betrug 52,7 %.

Patentansprüche

- 1) Verfahren zur Delignifizierung von Lignocellulose-Materialien durch Aufschließen von Lignocellulose-Materialien mit üblichen Kochflüssigkeiten bei üblichen Kochbedingungen, dadurch gekennzeichnet, daß
5 man eine oder mehrere Nitroanthrachinon-Verbindungen zusetzt.
- 2) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man 1-Nitroanthrachinon, 2-Nitroanthrachinon,
10 1,5-Dinitroanthrachinon, 1,6-Dinitroanthrachinon, 1,7-Dinitroanthrachinon, 1,8-Dinitroanthrachinon, 2,6-Dinitroanthrachinon, 2,7-Dinitroanthrachinon, 1-Nitro-5-chlor-anthrachinon, 1-Nitro-8-sulfo-anthrachinon, 1-Nitro-4-amino-anthrachinon, 1-Nitro-4-hydroxy-anthrachinon,
15 1-Nitro-2-carboxy-anthrachinon, 1-Nitro-5-ethoxy-anthrachinon und/oder 2-Methyl-1-nitro-anthrachinon zusetzt.
- 3) Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man eine oder mehrere Nitroanthrachinon-Verbindungen in einer Menge von 0,001 bis 10 Gew.-%, bezogen auf eingesetztes Lignocellulose-Material, zusetzt.
20
- 4) Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man eine oder mehrere Nitroanthrachinon-Verbindungen zu einer alkalischen Kochflüssigkeit zusetzt.
25

- 5) Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man das Aufschließen in einem geschlossenen Reaktionsgefäß bei Maximaltemperaturen im Bereich von 150 bis 200°C über einen Zeitraum von 0,5 bis 480 Minuten durchführt.
- 5
- 6) Verfahren nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man als Nitroanthrachinon-Verbindungen eine Mischung zusetzt, die 0 bis 3 Gew.-% 1-Nitroanthrachinon, 5 bis 12 Gew.-% 1,5-Dinitroanthrachinon, 15 bis 35 Gew.-% 1,6-Dinitroanthrachinon, 15 bis 35 Gew.-% 1,7-Dinitroanthrachinon, 15 bis 50 Gew.-% 1,8-Dinitroanthrachinon, 0,5 bis 3 Gew.-% 2,6-Dinitroanthrachinon und 0,5 bis 3 Gew.-% 2,7-Dinitroanthrachinon enthält.
- 10



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0021264

EP 80 10 3278

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
A	US - A - 4 036 680 (H.H. HOLTON et al.) * Ganzes Dokument *	1,3-5	D 21 C 3/00
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.)
			D 21 C 3/00
			KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE
			X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
☒ Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
Den Haag	10.10.1980	NESTBY	

