

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑲ Anmeldenummer: 80108011.0

⑤① Int. Cl.³: **D 21 C 9/16**

⑳ Anmeldetag: 18.12.80

③① Priorität: 16.02.80 DE 3005947

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
26.08.81 Patentblatt 81/34

⑥④ Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE FR GB IT LI LU NL SE

⑦① Anmelder: Degussa Aktiengesellschaft
Weissfrauenstrasse 9
D-6000 Frankfurt am Main 19(DE)

⑦② Erfinder: Krüger, Horst, Dr.
Martinstrasse 42
D-6100 Darmstadt(DE)

⑦② Erfinder: Berndt, Wilhelm, Dr.
B.V. Suttner-Ring 11a
D-6000 Frankfurt am Main(DE)

⑦② Erfinder: Süss, Hans Ulrich, Dr.
Heinr.-Heine Strasse 2
D-6458 Rodenbach(DE)

⑤④ Verfahren zur Bleiche von Zellstoffen mittels organischer Persäure.

⑤⑦ Zellstoff wird mittels organischer Persäure im sauren Bereich und anschließend mittels Peroxid im alkalischen Bereich gebleicht. Als Persäure wird eine Säure eingesetzt, die aus der entsprechenden Carbonsäure durch Umsetzung mit Wasserstoffperoxid in Gegenwart einer Mineralsäure hergestellt wird. Die an die Persäurebleichstufe anschließende Peroxidbleichstufe wird durchgeführt, nachdem ohne Zwischenwäsche des Zellstoffes der Pulpe eine für die Durchführung der Peroxidbleichstufe notwendige Menge an wässriger Alkalilösung hinzugefügt wurde. Ein weiterer Zusatz an Peroxid erfolgt nicht.

EP 0 034 219 A1



01

- 1 -

05

Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt
vormals Roessler
6000 Frankfurt am Main, Weißfrauenstr. 9

10

Verfahren zur Bleiche von Zellstoffen mittels organischer Persäure.

15

Die auf chemischem Wege gewonnen Zellstoffe, wie sie z.B. aus dem Sulfitverfahren oder den alkalischen Natron- oder Sulfatverfahren anfallen, enthalten neben den 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.

20

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.

25

Es ist aus der DE-PS 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 Stufe mit einem Peroxid gebleicht.

30

35

.../2



01

- 2 -

80 124 BL

Zwischen den einzelnen Bleichstufen wird der Zellstoff
05 ausgiebig mit Wasser gewaschen.

Ein erheblicher Nachteil des bekannten Verfahrens liegt
darin, daß zur Bleiche mit Persäure eine Gleichgewichts-
peressigsäure eingesetzt wird. Denn bei der Darstellung
10 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
15 Wäsche des Zellstoffes verloren.

Bei dem bekannten Verfahren wird eine Gleichgewichtspersäure eingesetzt, bei deren Herstellung ein 8- bis 10-facher Überschuß an Carbonsäure verwendet wird.

20

Aufgrund der dazu benötigten Carbonsäuremengen ist das bekannte Bleichverfahren unwirtschaftlich.

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

Ein weiterer Nachteil des Verfahrens gemäß der DE-PS
30 22 19 505 liegt darin, daß bei der Verwendung von Gleichgewichtspersäure aufgrund der langsamen Gleichgewichtseinstellung große Vorratsgefäße notwendig sind. So benötigt eine mittlere Zellstoffabrik bereits Reaktionsgefäße mit einem Volumen bis zu 100 m³.

35



Die alternative Darstellung der Persäure aus Carbonsäure-
05anhydrid ist, ebenso wie der Einsatz reiner Persäure, wegen
der Gefährlichkeit konzentrierter organischer Perverbin-
dungen aus Gründen der Betriebssicherheit nicht möglich.

So bildet sich bei der Reaktion von Carbonsäureanhydrid mit
10z.B. Wasserstoffperoxid neben der Persäure auch das gefähr-
liche, zur spontanen Zersetzung neigende Diacylperoxid.

Auch die Darstellung von Persäure aus Carbonsäureanhydrid
und Peroxid in der Zellstoffpulpe selbst, ist wegen der dann
15vorliegenden Verdünnung nur mit hohen Peroxidverlusten durch-
zuführen.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Bleiche von
Zellstoff unter Verwendung von Peroxiden im alkalischen Be-
20reich und organischer Persäure im sauren Bereich, wobei
auf die Bleichstufe mit Persäure eine Bleichstufe mit
Peroxid folgt, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß
man eine Persäure, die einen Gehalt an Wasserstoffperoxid
von 10 bis 50 Gew.-% und einen Gehalt an Persäure von 5
25bis 40 Gew.-% aufweist, und die man aus einer organischen
Carbonsäure einer Konzentration von 50 bis 100 Gew.-%, vor-
zugsweise 90 bis 100 Gew.-%, durch Umsetzung mit Wasser-
stoffperoxid einer Konzentration von 30 bis 90 Gew.-%, vor-
zugsweise 50 bis 70 Gew.-%, in Gegenwart einer Mineralsäure
30bei einer Temperatur zwischen 20 und 100°C, vorzugsweise
50 bis 80°C, herstellt, verwendet, nach der sauren Bleich-
stufe mit der organischen Persäure den Zellstoff nicht aus-
wäscht, die zur Durchführung der alkalischen Bleichstufe
mit Peroxid notwendige Menge an Alkali in Form einer wässri-
35gen Lösung hinzufügt und die Bleiche mit Peroxid ohne wei-
teren Zusatz von Peroxid durchführt.



01

- 4 -

80 124 BL

Es wird dabei der aus der sauren Persäurebleichstufe
05 verbleibende Überschuß an Peroxid für die Peroxidbleiche
verwendet.

Als Carbonsäuren können Essigsäure oder Propionsäure ver-
wendet werden.

10

Die Mengen an Persäure können 0,1 bis 5,0 Gew.-% und die
an Peroxid 0,2 bis 3,0 Gew.-%, bezogen auf atro Zellstoff,
betragen. Die Temperaturen in den Bleichstufen können zwi-
schen 30 und 140°C, vorzugsweise zwischen 40 und 90°C lie-
15 gen. Die Stoffdichte kann bei der Persäurebleichstufe zwi-
schen 5 und 30 %, vorzugsweise 10 bis 15 %, bezogen auf
atro Zellstoff betragen.

Bei der Peroxidbleichstufe kann die Stoffdichte 5 bis 25
20 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 15 Gew.-%, bezogen auf atro
Zellstoff betragen.

Bei schwer bleichbaren Zellstoffen kann die Bleichstufen-
folge Persäure/Peroxid wiederholt werden.

25 Es ist jedoch auch möglich, vor der Bleichsequenz Persäure/
Peroxid eine zusätzliche alkalische Peroxidbleichstufe durch-
zuführen.

Im Anschluß an das erfindungsgemäße Bleichverfahren können
30 weitere bekannte Bleichstufen, wie z.B. mit Hypochlorit oder
Chlordioxid, durchgeführt werden.

Aufgrund des erfindungsgemäßen Verfahrens kann das chlorid-
freie Abwasser nach der Peroxidbleichstufe eingedampft und
35 der Verbrennung zugeführt werden. Dabei ist es möglich, bei
der Eindampfung nach der Neutralisation des Abwassers die



01

für die Persäureherstellung verwendete Carbonsäure zu-
05 rückzugewinnen.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann in einem zur Verdrän-
gungsbleiche geeigneten Bleichturm gegebenenfalls wieder-
holt, durchgeführt werden, wobei die verdrängte Persäure-
10 lösung nach der Mischung mit Alkali dem Bleichturm wieder
zur Peroxidbleiche zugeführt wird.

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

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.
25 Diese können dann im Durchfluß betrieben werden, was zu-
sätzlich zur Sicherheit des Verfahrens beiträgt. So können
beispielsweise für eine 200 jato Zellstoff-Fabrik mit einem
Bedarf von 1 % Persäure bei geeigneter Reaktionsführung mit
nur 2,5 t Eisessig 2 t Peressigsäure in einem nur etwa
30 300 l/h fassenden Durchflußreaktor erzeugt werden.

Dabei wird zwar nur die Hälfte des eingesetzten Wasserstoff-
peroxids zur Persäure umgesetzt. Das nicht zur Reaktion ge-
brachte Wasserstoffperoxid wird jedoch durch das erfindungs-
gemäße Verfahren zur weiteren Zellstoffbleiche wirksam ver-
35 wendet.

.../6



01

- 6 -

80 124 BL

Beispiel 1

05

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

10

a) Nach dem in der DE-PS 22 19 505 beschriebenen Verfahren:

1. Stufe 2,2 % H_2O_2

2,2 % NaOH 1,5 Std. 18 % Stoffd. 60°C

15

Waschung

2. Stufe 1,0 % Peressigsäure (als 10 % Gleichgewichtspersäure eingesetzt)

1 Std. 12 % Stoffd. 60°C

20

Waschung

3. Stufe 1,0 % H_2O_2

2,0 % NaOH 2,5 Std. 12 % Stoffd. 60°C

25

Waschung

b) Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren:

1. Stufe 2,2 % H_2O_2

2,2 % NaOH 1,5 Std. 18 % Stoffd. 60°C

30

Waschung

2. Stufe 1,0 % H_2O_2

1,0 % Peressigsäure

1 Std. 12 % Stoffd. 60°C

35

.../7



01

- 7 -

80 124 BL

keine Wäsche sondern Einmischung von:

05

3. Stufe 2,2 % NaOH 2,5 Std. 10 % Stoffd. 60°C

Waschung

Nach a) wird ein Weißgehalt von 88,7,

10 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.

15

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
20 einer Stunde Reaktionszeit erhalten wurde, so werden hier für die Bleiche von 100 kg Zellstoff nur 1,25 kg Eisessig benötigt.

25 Beispiel 2

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

30 a) Nach dem in der DE-PS 22 19 505 beschriebenen Verfahren:

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

Waschung

35

2. Stufe 0,8 % H_2O_2

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



01

- 8 -

80 124 BL

Waschung

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

Waschung

b) Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren:

10 1. Stufe 0,5 % Peressigsäure 1 Std. 12 % Stoffd. 70°C
0,8 % H₂O₂keine Wäsche, sondern Einmischung von:

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

15

Waschung

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

Waschung

20

<u>Ergebnisse</u>	<u>Variante a)</u>	<u>Variante b)</u>
Weißgehalt (Elrepho F 6)	91,4	91,5
α-Cellulose %	90,9	90,3
Viskosität (mp)	126	128

25

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

30

35

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren (Variante b) wird das zur Bleiche von 100 kg Zellstoff benötigte H₂O₂/Peressigsäure-Gemisch (1,6 : 1) aus H₂O₂ (50 %) und Eisessig in Gegenwart katalytischer Mengen Schwefelsäure bei 60°C und einer Reaktionszeit von 1 Stunde mit nur 0,88 kg Essigsäure hergestellt.



01

80 124 BL

- 9 -

05 Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt
vormals Roessler
6000 Frankfurt am Main, Weißfrauentstr. 9

10

Verfahren zur Bleiche von Zellstoffen mittels organischen Persäure

15

Patentanspruch

Verfahren zur Bleiche von Zellstoff unter Verwendung von Peroxid im alkalischen Bereich und organischer Persäuren
20 im sauren Bereich, wobei auf die Bleichstufe mit Persäure eine Bleichstufe mit Peroxid folgt, dadurch gekennzeichnet, daß 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 a. s einer organi-
25 schen 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, vorzugs-
30 weise 50 bis 80 °C herstellt, verwendet, nach der Bleichstufe mit Persäure 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
35 von Peroxid durchführt.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0034219

Nummer der Anmeldung
EP 80 10 8011

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. ¹)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
D	<u>DE - A - 2 219 505</u> (DEGUSSA) * Insgesamt; insbesondere Seite 6, Zeilen 16-22 * ---	An-spruch	D 21 C 9/16
	<u>DE - B - 1 165 576</u> (DEGUSSA) * Insgesamt * -----	An-spruch	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. ²)
			C 07 C 179/10 D 21 C 9/16
			KATEGORIE DER GENANTEN 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 Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 25.05.1981	Prüfer NESTBY