

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



11 Veröffentlichungsnummer: **0 508 064 A1**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **92102468.3**

51 Int. Cl.⁵: **D21C 3/00, D21C 3/22,
D21C 9/153, D21C 3/16**

22 Anmeldetag: **14.02.92**

30 Priorität: **08.03.91 DE 4107354**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
14.10.92 Patentblatt 92/42

84 Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH DE DK ES FR GB GR IT LI LU MC
NL PT SE**

71 Anmelder: **Acetocell GmbH & Co. KG**
Im Bühlfeld 1, Postfach 61
W-7162 Gschwend(DE)

72 Erfinder: **Berg, Alex, Dr. Dipl.-Chem.-Ing.**
Urbanstrasse 1
W-7170 Schwäbisch-Hall(DE)
Erfinder: **Janssen, Wim, Dipl.-Ing.**
Büchelberger Strasse 32
W-7157 Murrhardt(DE)
Erfinder: **Ballé, Stefan, Dipl.-Ing. agr.**
Neugarten Strasse 46/3
W-7070 Schwäbisch Gmünd(DE)
Erfinder: **Kunz, Rudolf Gustav, Dr.**
Dipl.-Holzwirt

Verstorben(DE)
Erfinder: **Klein, Wolf-Dieter, Dipl.-Ing.**
Königsberger Strasse 15
W-4350 Recklinghausen(DE)

74 Vertreter: **Lindner, Wolfgang, Dr.**
Alexander-von-Humboldt-Strasse Postfach
20 10 45
W-4650 Gelsenkirchen(DE)

54 Verfahren zur Delignifizierung von cellulosehaltigen Rohstoffen.

57 Bei diesem dreistufigen Verfahren zur Delignifizierung von cellulosehaltigen Rohstoffen erfolgt der Aufschluß mit einer Lösung aus konzentrierter wässriger Essigsäure bei erhöhter Temperatur und unter einem erhöhten Druck.

Der erhaltene essigsäurefeuchte Zellstoff wird in einer zweiten Stufe mit der vorgenannten Aufschlußlösung unter Zusatz von Salpetersäure behandelt und anschließend mit Wasser oder der Aufschlußlösung gewaschen oder extrahiert.

In einer dritten Behandlungsstufe wird der erhaltene essigsäurefeuchte Zellstoff mit einem ozonhaltigen Gas behandelt.

EP 0 508 064 A1

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Delignifizierung von cellulosehaltigen Rohstoffen mit einer Aufschlußlösung aus konzentrierter wässriger Essigsäure unter erhöhter Temperatur und einem erhöhten Druck.

Die klassischen und großtechnisch angewandten Verfahren zur Zellstoffgewinnung aus den typischen Rohstoffen, nämlich geeigneten Laub- oder Nadelhölzern, ein- oder mehrjährigen Faserpflanzen wie z. B. Bagasse, Schilf oder Miscanthus sinensis aber auch Getreidestroh sind das Sulfit- und das Sulfatverfahren. Die Nachteile der bei diesen Verfahren eingesetzten Aufschlußflüssigkeiten im Hinblick auf die damit einhergehende Umweltbelastung sind bekannt. Diese sind einerseits die Anwendung schwefelhaltiger Aufschlußverbindungen und die erschwerte Verwertung der anfallenden schwefelhaltigen, das abgetrennte Lignin enthaltenden, Ablaugen, andererseits ist auch der Einsatz chlorhaltiger Bleichmittel nicht unbedenklich.

Einen anderen Weg als bei dem Sulfit- oder dem Sulfatverfahren ist man mit Verfahren gegangen, die organische Lösungsmittel anstatt der umweltbedenklichen anorganischen Chemikalien als Aufschlußmittel einsetzen. Insbesondere Essigsäure hat sich in dieser Hinsicht als vorteilhaft erwiesen. Es sind sowohl drucklose Verfahren zur Zellstoffgewinnung aus lignocellulosischen Ausgangsmaterialien mittels Essigsäure in Gegenwart katalytisch wirkender Mengen von Mineralsäuren als auch nichtkatalytische Verfahren zur Herstellung von Cellulose aus lignocellulosischen Materialien mittels Essigsäure bekannt geworden, vgl. US-PS 3 553 076, wonach Temperaturen von 150 bis 205 °C zur Anwendung kommen. Unter optimalen Bedingungen sind mittels dieser Verfahren z. B. mit Nadelholz als Ausgangsmaterial Restligningehalte von 3,4 bis 6,8 Gew.-%, was Kappazahlen von 20 bis 40 entspricht, erreichbar.

Eine weitere Senkung des Ligningehalts wurde entweder nicht angestrebt oder aber mittels Anwendung konventioneller chlorhaltiger Bleichchemikalien erreicht.

Bei einem anderen Verfahren zum Holzaufschluß mit Essigsäure, vgl. DE 34 45 132 AI, enthält die Aufschlußflüssigkeit außer konzentrierter Essigsäure noch geringe Anteile einer als Katalysator eingesetzten Mineralsäure, z. B. Salzsäure. Desweiteren ist eine Extraktion mit verdünnter wässriger Natronlauge beschrieben, was eine technisch aufwendige Alkalirückgewinnung bedingen würde. Ferner ist die in der DE 34 45 132 AI vorgesehene kontinuierliche Perkolation des Holzes mit hohen Essigsäureumläufen verbunden, wobei ein Gewichtsverhältnis von Holz zu Lösungsmittel von etwa 1 zu 20 typisch ist.

In dem Verfahren nach der DE 34 45 132 A I wird Essigsäure sowohl in der Kochstufe zum Aufschließen von zerkleinertem Holz oder von Einjahrespflanzen als Ausgangsmaterial als auch in einer sich anschließenden Bleichstufe in Gegenwart von Wasserstoffperoxid eingesetzt.

Aber auch Ozon als Bleichmittel in Essigsäure wurde mit Erfolg angewendet, vgl. EP-A-0 325 891.

Einerseits sind die katalytisch wirkenden Mengen an Mineralsäuren aus den anfallenden Abwässern oder den gelösten Holzabbauprodukten praktisch kaum rückzugewinnen. Andererseits sind diese Mineralsäuren flüchtig, z. B. Chlorwasserstoff oder Bromwasserstoff, was u.a. zu Geruchsproblemen führt. Die aus den von Anfang an im Aufschlußmaterial enthaltenen anorganischen Bestandteilen oder im Falle einer evtl. Neutralisation mit verdünnten wässrigen Natronlaugegelösungen anfallenden Salze würden die Abwasserbelastung erhöhen und wegen des Halogengehalts die Verwertung bzw. Entsorgung des abgetrennten Lignins einschränken. Desweiteren ist die Anwesenheit von Halogenwasserstoffen in wässriger Phase bekanntlich mit erheblichen Korrosionsproblemen bei den Behältermaterialien verbunden.

Diese Mängel haben sich für die großtechnische Umsetzung des Verfahrens nach der DE 34 45 132 AI oder der EP-A-0 325 891 als hinderlich erwiesen.

Darüberhinaus sind diese Verfahren durch hohe Verbräuche an Bleichchemikalien bei vergleichsweise niedrigen Weißgraden gekennzeichnet. So ist für Nadelhölzer bei dem Verfahren nach der DE 34 45 132 AI mit Wasserstoffperoxidverbräuchen von etwa 5 Gew.-%, bezogen auf Zellstoff absolut trocken (nachfolgend atro), bei einem Endweißgrad 48,6 % ISO bzw. bei dem Verfahren nach der EP-A-0 325 891 mit einem Verbrauch von etwa 2,6 Gew.-% Ozon und 1,0 Gew.-% Wasserstoffperoxid, bezogen auf atro Zellstoff, bei einem Endweißgrad von 62 % ISO zu rechnen.

Aus diesen Mängeln leitet sich die Aufgabe ab, zwecks Gewinnung von zur Papierherstellung oder auch für die Herstellung von Produkten aus regenerierter oder chemisch modifizierter Cellulose geeigneten Zellstoffen, bei einem Verfahren der eingangs angegebenen Art eine Sequenz von Verfahrensschritten anzugeben, die eine vollständige Delignifizierung des Holzes in Verbindung mit einer Bleichsequenz ohne Anwendung chlorhaltiger Chemikalien ermöglicht.

Diese Aufgabe wird gelöst mit einem Verfahren zur Delignifizierung von cellulosehaltigen Rohstoffen bei einem Gewichtsverhältnis des Rohstoffes zu einer Aufschlußlösung aus wässriger Essigsäure zwischen 0,08 zu 1 bis 0,5 zu 1, einem Wassergehalt in der Aufschlußlösung von 5 bis 50 Gew.-%, einer Temperatur zwischen 140 und 230 °C unter einem Druck von 3 bis 30 bar und einer Verweilzeit zwischen 0,5 und 8 h in einer ersten Delignifizierungsstufe, anschließende Extraktion oder Wäsche, gekennzeichnet durch

Behandeln des erhaltenen essigsäurefeuchten Zellstoffes mit der Aufschlußlösung entsprechend der vorgenannten Zusammensetzung unter Zusatz von Salpetersäure bei einem Gewichtsanteil von 0,5 bis 5,0 Gew.-% / atro des Rohstoffes bei einer Temperatur von 60 bis 140 °C und einem Druck von 1 bis 6 bar und einer Verweilzeit von 0,1 bis 6 h in einer zweiten Delignifizierungsstufe, anschließendes Waschen oder Extrahieren mit Wasser oder der Aufschlußlösung, anschließend

Behandeln des essigsäurefeuchten Zellstoffes im Konsistenzbereich von 3 bis 60 Gew.-% in einer der Zusammensetzung der vorgenannten Aufschlußlösung entsprechenden Flüssigphase mit einem ozonhaltigen Gas bei einem Druck von 1 bis 12 bar und einer Temperatur von 15 bis 50 °C mit einer Ozonmenge von 0,1 bis zu 2,5 Gew.-% / atro Rohstoffmasse in einer dritten Delignifizierungsstufe.

Das erfindungsgemäße Verfahren beinhaltet also eine Delignifizierung in zwei hintereinanderfolgenden Delignifizierungsstufen sowie in einer dritten Stufe eine Ozon-Delignifizierung, wobei der Ligningehalt des Zellstoffes insgesamt auf weniger als 1 Gew.-% gesenkt werden kann. In dem Verfahren der DE 34 45 132 A1 werden zwar ebenfalls Ligningehalte von etwa 1 Gew.-% erreicht, allerdings unter Inkaufnahme der Anwesenheit von Halogenwasserstoffen und hoher Bleichmittelverbräuche.

Zum Stand der Technik in Bezug auf die zweite Koch- bzw. Delignifizierungsstufe wird verwiesen auf US-PS 2 511 096, wonach in einem Verfahren zur Gewinnung von Cellulose aus lignocellulosehaltigen Materialien eine Behandlung des Ausgangsmaterials mit 5 bis 20 Gewichtsteilen einer Mischung aus Salpetersäure und konzentrierter wässriger Essigsäure bei einer Temperatur zwischen 70 und 110 °C offenbart wird. Die hierbei erzielten Gehalte an Alpha-Cellulose liegen zwischen 92 und 95,8 Gew.-%.

Die erfindungsgemäß in der zweiten Delignifizierungsstufe vorgesehene Behandlung unter Zusatz von Salpetersäure kann auch so ausgestaltet werden, daß zusätzlich zu oder anstelle von Salpetersäure Stickoxide, zweckmäßig zusammen mit einem geeigneten Trägergas, oder anorganische Nitrate eingesetzt werden. Zur Verstärkung dieser Reaktion kann auch noch gasförmiger Sauerstoff zugeführt werden.

Je nach den Anforderungen an die Qualität des gewünschten Endproduktes Zellstoff können eine oder mehrere Bleichstufen unter Einsatz von Wasserstoffperoxid, Peressigsäurelösungen, Natriumborhydrid oder auch Chlordioxid an die erfindungsgemäß vorgesehenen Delignifizierungsstufen angeschlossen werden.

Außer oder neben der erfindungsgemäß vorgesehenen Essigsäure als einfachste (nicht substituierte) Vertreterin einer C₂-aliphatischen Monocarbonsäure können auch andere C₁-C₄-aliphatische Monocarbonsäuren, vorzugsweise Propionsäure, weniger bevorzugt Ameisen- oder Buttersäure beim Aufschluß der cellulosehaltigen Rohstoffe zum Einsatz kommen.

Das vorliegende drei-stufige-Verfahren wird vorteilhaft so durchgeführt, daß zunächst die einzusetzenden und mechanisch gehäckselten oder zu Schnitzeln zerkleinerten Rohstoffe z. B. durch schonend durchgeführte Kontakt- oder Konvektionstrocknungsvorgänge auf einen gewünschten Wassergehalt gebracht und ggf. mit Essigsäure vorimprägniert werden.

Holz oder anderes lignocellulosehaltiges, ggf. vorimprägniertes Material wird mit dem Lösungsmittel, bestehend aus dem Essigsäure-Wassergemisch, wobei der Essigsäureanteil in der Aufschlußlösung einschließlich des in dem eingesetzten Rohstoff enthaltenen Wasseranteils mindestens 50 Gew.-% beträgt, versetzt und bei einer Temperatur zwischen 140 und 230 °C, vorzugsweise 170 bis 200 °C und einem erhöhtem Druck zwischen 3 bis 30 vorzugsweise 5 bis 12 bar behandelt. Die Reaktionszeiten liegen hierbei je nach angewandter Temperatur und eingesetzten Rohstoffen zwischen 0,5 und 8, vorzugsweise 1 bis 4 h.

Das Gewichtsverhältnis des Einsatzmaterials atro zu Lösungsmittel während der Reaktion kann zwischen 0,08 zu 1 bis 0,5 zu 1, vorzugsweise 0,2 zu 1 bis 0,33 zu 1 variiert werden. Bei kontinuierlicher Fahrweise kann mit höheren Gewichtsanteilen Holz zu Lösungsmittel gefahren werden. Wenn Faserpflanzen zum Einsatz kommen, kann dieses Gewichtsverhältnis ebenfalls den Notwendigkeiten entsprechend variiert werden.

Nach der Reaktion werden die Hackschnitzel oder die Faserpflanzenabschnitte durch Einbringen mechanischer Energie, z.B. mittels Rührvorrichtungen zerfasert und mit einer wässrigen Essigsäurelösung von löslichen Holzabbauprodukten extraktiv befreit.

Der aufgeschlossene und extrahierte Zellstoff aus der ersten Stufe wird wiederum mit einer konzentrierten wässrigen Essigsäure - Aufschlußlösung versetzt und unter Zugabe von Salpetersäure bei einer Temperatur zwischen 60 bis 140 °C, vorzugsweise 100 bis 120 °C und bei einem Druck zwischen 1 bis 6, vorzugsweise 1 bis 4 bar, behandelt. Die Reaktionszeiten betragen 0,1 bis 6, vorzugsweise 0,5 bis 2 h.

In der konzentrierten wässrigen Essigsäure - Aufschlußlösung soll der Essigsäureanteil mindestens 50 Gew.-% betragen. Während der Reaktion soll das Gewichtsverhältnis von Zellstoff zu Lösungsmittel zwischen 1 zu 6 und 1 zu 30, vorzugsweise zwischen 1 zu 8 und 1 zu 12, liegen. Die Menge der zugesetzten Salpetersäure beträgt zweckmäßig 0,5 bis 5 Gew.-% / atro Holz, vorzugsweise 1 bis 2 Gew.-%.

Nach Abschluß der Reaktion wird der erhaltene Rohzellstoff zweckmäßig mit einer konzentrierten wässrigen Essigsäurelösung behandelt, um die löslichen Holzabbauprodukte zu extrahieren.

Der extrahierte, aus der zweiten Stufe erhaltene Zellstoff wird anschließend einer weiteren Delignifizierung mittels ozonhaltigen Gasen bei einem Ozongehalt in dem Trägergas von etwa 5 bis 10 Gew.-% unterzogen. Diese Reaktion kann in Konsistenzbereichen von nur 3 Gew.-% Feststoffgehalt bis herauf zu über 60 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 30 und 50 Gew.-% Feststoffgehalt durchgeführt werden. Je nach
5 gewünschtem Konsistenzbereich wird der Zellstoff abgepreßt bzw. weitere Essigsäurelösung zugesetzt. In der Regel führt man die Reaktion bei einem Druck zwischen 1 bis 2 bar durch, jedoch können speziell im mittleren Konsistenzbereich von 8 bis 16 Gew.-% Feststoffgehalt Drücke von 1 bis 12 bar angewendet werden.

Die Ozonbehandlung wird zweckmäßig bei einer Temperatur zwischen 0 bis 70 °C, vorzugsweise 20
10 bis 40 °C durchgeführt.

Als Ozonträger kommen z.B. Luft, Stickstoff, Sauerstoff oder andere Trägergase in Betracht. Die Herstellung der ozonhaltigen Gase erfolgt in handelsüblichen Geräten. Die Reaktionszeiten liegen bei 0,01 bis 2, vorzugsweise 0,05 bis 1 h.

Je nach Konsistenzgrad erfolgt der Ozontransport an die Zellstofffaser aus der Gasphase über Diffusion
15 durch den an der Faser anhängenden Flüssigkeitsfilm oder bei Suspension des Zellstoffes in einer kontinuierlichen Flüssigphase aus dem in der Flüssigphase durch geeignete Verteileinrichtungen in Lösung gebrachten Ozonanteil. Die Art der Nachbehandlung richtet sich nach dem gewünschten Einsatzzweck des erhaltenen Zellstoffes und kann in einem weiteren Extrahieren, Bleichen oder auch Waschen im sauren, neutralen oder alkalischen Bereich bestehen. Als Lösungsmittel können sowohl Wasser als auch organische
20 Flüssigkeiten eingesetzt werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren arbeitet ohne halogenhaltige Zusätze oder Bleichmittel und führt auch bei den als schwierig zu delignifizierenden Nadelholzeinsatzstoffen zu Zellstoffen mit einem Restligningehalt unter 1,0 Gew.-%.

Das erfindungsgemäße dreistufige Verfahren ist noch weiter ins Einzelne gehend anhand des nachfolgenden Beispiels erläutert und die erhaltenen Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt.
25 Darüberhinaus sind die Vorschriften zur Bestimmung der Kennzahlen des Feststoffgehaltes, der Kappazahl, des Weißgrades und der Festigkeiten angegeben.

Beispiel

30 1. Delignifizierungsstufe

250 g atro Fichtenholz-Hackschnitzel mit einem Wassergehalt von 32,5 Gew.-% werden in einem 1,6 Liter-Druckautoklaven mit 42,1 g Wasser und 1087,5 g Eisessig versetzt. Der Autoklav wird durch einen
35 Doppelmantel mittels Wärmeübertragungsflüssigkeit, deren Temperatur auf 202 °C eingestellt wird, während 1 h erwärmt, bis sich eine Reaktionstemperatur von 170 °C und ein Druck von 9 bar einstellt. Nach 180 min unter konstanten Temperatur- und Druckbedingungen wird der Umlauf der Wärmeübertragungsflüssigkeit unterbrochen. Die Temperatur im Autoklaven nimmt ab, bis nach 1 h 105 °C erreicht sind. Die aufgeschlossenen Hackschnitzel werden aus dem Autoklaven entnommen und über einen Büchner-Trichter
40 von der dunkelgefärbten Essigsäurelösung getrennt. Der Zellstoff wird gewaschen indem er dreimal in 1,5 l 87 Gew.-%iger Essigsäure bei 70 °C mittels eines Rührwerks aufgeschlagen und über den Büchner-Trichter entfeuchtet wird. Der Zellstoff wird in einer Zentrifuge von weiterem Lösungsmittel befreit.

Es werden 370,1 g feuchter Zellstoff mit einem Trockengehalt von 35,6 Gew.-% erhalten, was einer Ausbeute von 52,7 Gew.-% entspricht. 10 g atro Zellstoff werden mit Wasser gewaschen, um die Kappazahl
45 zu bestimmen.

2. Delignifizierungsstufe

337,1 g essigsäurefeuchter Zellstoff (120 g atro Zellstoff zu einem Trockengehalt von 35,6 Gew.-%) aus
50 der 1. Delignifizierungsstufe werden mit 268,2 g Wasser, 1794,8 g Eisessig und 3,15 ml 100 %iger Salpetersäure (Dichte 1,52 g/ml) in ein 4 l-Rührgefäß gegeben, an welches ein Rückflußkühler angeschlossen ist. Der Inhalt des Rührgefäßes wird durch einen Doppelmantel mittels auf eine Temperatur von 120 °C gebrachter Wärmeübertragungsflüssigkeit, während 30 min aufgeheizt bis die gewünschte Reaktionstemperatur von 108 °C erreicht ist. Die Temperatur wird während 120 min konstant gehalten. Nach 15 min
55 Abkühlzeit wird der Zellstoff aus dem Rührgefäß entnommen und über einen Büchner-Trichter entfeuchtet. Der Zellstoff wird auf gleiche Art wie nach der ersten Delignifizierungsstufe, dreimal mit je 1,5 l 87 Gew.-%iger Essigsäure gewaschen.

Es werden 306,1 g feuchter Zellstoff mit einem Trockengehalt von 36,9 Gew.-% erhalten, was einer

Zellstoffausbeute von 49,6 Gew.-%, bezogen auf atro Holz entspricht. 10 g atro Zellstoff werden mit Wasser gewaschen, um die Kappazahl zu bestimmen.

3. Delignifizierungsstufe

5

216,8 g essigsäurefeuchter Zellstoff (80 g atro Zellstoff mit einem Trockengehalt von 36,9 Gew.-%) aus der zweiten Delignifizierungsstufe werden in einen 4 l-Glaskolben gegeben und an einen für die Ozonbleiche angepaßten Rotationsverdampfer angeschlossen. Der rotierende Glaskolben wird in einem auf 20 °C temperierten Wasserbad gehalten.

10 Das Ozon wird in einem handelsüblichen Generator aus reinem Sauerstoff erzeugt. Die Konzentration beträgt 105 g Ozon/m³ der Gasmischung bei Normalbedingungen von 0 °C und 1013 mbar.

Dem langsam rotierenden Kolben werden während einer Zeitdauer von 7 min und 37 s 7,62 l des Ozon/Sauerstoffgemisches zugeleitet. Die Gase, die aus dem Rundkolben austreten werden in eine saure Kaliumjodidlösung eingeleitet, und 0,05 g unverbrauchtes Ozon durch Titration mit Natriumthiosulfat und Stärke als Indikator bestimmt. Der Zellstoff wird nach Abschluß der Reaktion ausgiebig mit Wasser gewaschen und in einem Laborsortierer (Schlitzweite 0,15 mm) von Splintern befreit.

15 Es werden 226,2 g feuchter Zellstoff erhalten, was einer Zellstoffausbeute von 48,1 Gew.-% auf atro Holz entspricht. Der Trockengehalt ergibt sich damit zu 34,3 Gew.-%. Die Kappazahl wird bestimmt.

20 Endbleichstufe

174,9 g feuchter Zellstoff (60 g atro Zellstoff mit einem Trockengehalt von 34,3 Gew.-%) aus der dritten Delignifizierungsstufe werden mit 385,2 g Wasser, 40 ml 1 M Natriumcarbonatlösung und 0,65 ml 40 %iger Peressigsäurelösung (PS-40, Peroxidchemie GmbH) gut verrührt. Der feuchte Zellstoff wird in einen Polyethylenbeutel gegeben und während 1 h in ein auf 70 °C vorgewärmtes Wasserbad getaucht. Der Zellstoff wird anschließend ausgiebig mit Wasser gewaschen in einer Zentrifuge entwässert.

Es werden 155,4 g feuchter Zellstoff mit einem Trockengehalt von 37,4 Gew.-% erhalten, was einer Ausbeute von 46,6 Gew.-% entspricht, der auf seine optischen und mechanischen Eigenschaften hin untersucht wird.

30

35

40

45

50

55

	Delignifizierungsstufe	Stoffwerte	Ergebnisse		
5	1	Kappazahl	28,2		
		Ausbeute (Gew.-%)	52,7		
10	2	Kappazahl	3,6		
		Ausbeute (Gew.-%)	49,6		
15	3	Kappazahl	<1,0		
		Ausbeute	48,1		
20	Endbleichstufe	Weißgrad (%ISO)	81,7		
		Ausbeute (Gew.-%)	46,6		
25		Mahlgrad (°SR)	15	36	46
		Reißlänge (m)	8730	11250	12690
		Berstfläche (m ²)	55,7	73,1	77,9
30		Durchreißfestigkeit (cN)	84,4	76,0	65,9

Zur Bestimmung der angegebenen Parameter sowie Stoffwerte wurden u. a. die nachfolgend angegebenen Vorschriften

35 Feststoffgehalt nach Zellcheming IV/42/62
Kappazahl nach Zellcheming IV/37/80
Weißgrad nach Zellcheming V/19/63
Festigkeiten nach Zellcheming V/4/61, V/5/60, V/8/76, V/7/61, V/11/57, V/3/62, V/12/57
40 benutzt.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Delignifizierung von cellulosehaltigen Rohstoffen bei einem Gewichtsverhältnis des Rohstoffs zu einer Aufschlußlösung aus wässriger Essigsäure zwischen 0,08 zu 1 bis 0,5 zu 1, einem Wassergehalt in der Aufschlußlösung von 5 bis 50 Gew.-%, einer Temperatur zwischen 140 und 230 °C unter einem Druck von 3 bis 30 bar und einer Verweilzeit zwischen 0,5 und 8 h, anschließende Extraktion oder Wäsche, gekennzeichnet durch
- 50 Behandeln des erhaltenen essigsäurefeuchten Zellstoffes mit der Aufschlußlösung entsprechend der vorgenannten Zusammensetzung unter Zusatz von Salpetersäure bei einem Gewichtsanteil von 0,5 bis 5,0 Gew.-% / atro des Rohstoffes bei einer Temperatur von 60 bis 140 °C unter einem Druck von 1 bis 6 bar und einer Verweilzeit von 0,1 bis 6 h, anschließendes Waschen oder Extrahieren mit Wasser oder der Aufschlußlösung, anschließend
- 55 Behandeln des essigsäurefeuchten Zellstoffes im Konsistenzbereich von 3 bis 60 Gew.-% in einer der Zusammensetzung der vorgenannten Aufschlußlösung entsprechenden Flüssigphase mit einem ozonhaltigen Gas bei einem Druck von 1 bis 12 bar und einer Temperatur von 15 bis 50 °C mit einer

Ozonmenge von 0,1 bis zu 2,5 Gew.-% atro Rohstoffmasse.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß zusätzlich zu oder anstelle von Salpetersäure Stickoxide oder anorganische Nitrate eingesetzt werden.
- 5 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß zur Verstärkung der Reaktion mit Salpetersäure, Stickoxiden oder anorganischen Nitraten zusätzlich gasförmiger Sauerstoff oder sauerstoffhaltige Gase eingesetzt werden.
- 10 4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß eine oder mehrere Bleichstufen unter Einsatz von Wasserstoffperoxid, Peressigsäurelösungen, Natriumborhydrid oder auch Chlordioxid in beliebiger Reihenfolge und Kombination angeschlossen werden.
- 15 5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der eingesetzte Rohstoff einer Vortrocknung oder auch einer Vorimprägnierung unterworfen wird.
6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß eine Essigsäurebedämpfung zur Entgasung der Rohstoffe vorgeschaltet wird.
- 20 7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß eine wässrige Lösung einer C₁-C₄-aliphatischen Monocarbonsäure oder einer Mischung derselben als Aufschlußlösung eingesetzt wird.

25

30

35

40

45

50

55



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
A	PAPIER, DAS. Bd. 43, Nr. 10A, Oktober 1989, DARMSTADT DE Seiten 102 - 108; NIMZ, H.H. ET AL.: 'Zellstoffgewinnung und -Bleiche nach dem Acetosolv-Verfahren.' * das ganze Dokument *	1,4	D21C3/00 D21C3/22 D21C9/153 D21C3/16
A	GB-A-474 305 (DREYFUS, H.) * Seite 1, Zeile 16 - Zeile 44 * * Seite 2, Zeile 51 - Zeile 55 *	1,4,5	
D,A	EP-A-0 325 891 (KUNZ HOLDING GMBH) * Seite 2, Zeile 29 - Zeile 38 *	1,4,5,7	
D,A	US-A-2 511 096 (CELANESE CORP.) * Spalte 3, Zeile 33 - Zeile 60; Ansprüche *	1-3	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
			D21C
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchanort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
DEN HAAG	19 JUNI 1992	BERNARDO NORIEGA F.	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		I : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer andern Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			