(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) **EP 2 148 000 B1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
20.05.2015 Patentblatt 2015/21

(21) Anmeldenummer: **09009419.4**

(22) Anmeldetag: **21.07.2009**

(51) Int Cl.:
D21C 1/06 *(2006.01)* ***D21C 3/02*** *(2006.01)*
D21C 9/02 *(2006.01)* ***D21C 9/10*** *(2006.01)*
D21H 11/02 *(2006.01)* ***D21H 11/12*** *(2006.01)*
D21B 1/16 *(2006.01)* ***D21B 1/34*** *(2006.01)*

(54) **Verfahren zur Gewinn von Cellulose**

Method for obtaining cellulose

Procédé de production de cellulose

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO PL PT RO SE SI SK SM TR

(30) Priorität: **24.07.2008 RU 2008130711**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
27.01.2010 Patentblatt 2010/04

(73) Patentinhaber: **OOO NPO 'Nefte promchim Kazah 420045g (RU)**

(72) Erfinder:
- **Nugmanov, Oleg K.**
  420022 Kazan (RU)
- **Grigoriyeva, Nadezhda P.**
  420078 Kazan (RU)
- **Gainullin, Nail I.**
  420110 Kazan (RU)
- **Lebedev, Nikolai A.**
  420081 Kazan (RU)

(74) Vertreter: **Jeck, Anton**
Jeck - Fleck - Herrmann
Patentanwälte
Klingengasse 2/1
71665 Vaihingen/Enz (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A2- 0 743 393
WO-A1-2005/045126
US-A1- 2006 020 126

- **DATABASE WPI Week 200822 Thomson Scientific, London, GB; AN 2008-D02665 XP002666186, & CN 1 974 922 A (HEBEI JIGAO CHEM FIBER CO LTD) 6. Juni 2007 (2007-06-06)**
- **DATABASE WPI Week 198527 Thomson Scientific, London, GB; AN 1985-162807 XP002666187, & JP 60 094042 A (NIPPON NOSAN KOGYO KK) 27. Mai 1985 (1985-05-27)**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann nach Maßgabe der Ausführungsordnung beim Europäischen Patentamt gegen dieses Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

EP 2 148 000 B1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Gewinnung von Cellulose.

[0002] Die Erfindung betrifft ferner die Celluloseindustrie und Insbesondere die Gewinnung von Cellulose aus pflanzlichen collulosehaltigen Rohstoffen, Die Erfindung kann für die Gewinnung von Cellulose, die für die Erdölverarbeitung, die Watteproduktion und die Papierindustrie bestimmt ist, eingesetzt werden.

[0003] Bekannt ist ein Verfahren zur Gewinnung von Cellulose, das Lockern der Rohstoffe und Alkaliaufschluss einschließt. Der Alkaliaufschluss wird bei 120 - 130 °C innerhalb von 1 Stunde durchgeführt. Die Lauge enthält dabei ein Tensid. Die Masse wird danach mit einer 1,5-fachen Menge des geklärten Wassers gewaschen, zerkleinert und in einem Hydrozyklon mit geklärtem Wasser feingereinigt. Dann wird das zweimalige Bleichen mit NaOCl-Lösung durchgeführt. Die Temperatur beträgt 90 °C, der pH-Wert liegt bei 9 - 11,5, die Dauer ist 1 Stunde. Danach werden folgende Schritte durchgeführt: Waschen mit enthärtetem Wasser, Absäuern mit H_2SO_4-Lösung bei 15 - 40 °C innerhalb von 1 Stunde, nochmaliges Waschen mit enthärtetem Wasser, Ausschleudern und Lufttrocknen.

[0004] Bekannt ist ferner ein Verfahren zur Gewinnung von Cellulose, das die mechanische Verarbeitung der cellulosehaltigen Rohstoffe durch gleichzeitige Lockern- und Reinigungsstufen einschließt. Danach erfolgt Alkaliaufschluss. Die Temperatur beträgt dabei 130 - 140 °C, der Druck ist 3 - 4 Atm, die Dauer ist 180 - 210 Min. Weiter werden folgende Schritte durchgeführt: Waschen, Bleichen mit Natriumhypochlorit in einer sauren Lösung, Ausschleudern, Lockern und Trocknen (RU 2078163).

[0005] Des Weiteren ist ein Verfahren zur Gewinnung von Cellulose aus cellulosehaltigen Rohstoffen durch gleichzeitige Lockern- und Reinigungsstufen und nachfolgende Zerkleinerung, Einweichen in einer Alkalilösung und Reinigung bekannt. Danach erfolgt Alkaliaufschluss im Laufe von 1,5 - 3 Stunden beim hydraulischen Modul (Verhältnis der festen/flüssigen Phasen) von 1:(5-20). Zusätzlich wird in die Lauge ein Tensid zugegeben. Danach erfolgen Waschen, Bleichen in der Wasserstoffperoxidlösung, nochmaliges Waschen, Ausschleudern und Trocknen (RU 2304647).

[0006] Als Prototyp dient das Verfahren zur Gewinnung von Cellulose aus cellulosehaltigen Rohstoffen durch gleichzeitige Lockern- und Reinigungsstufen und weitere aufeinander folgende Schritte; Waschen und Zerkleinerung der Rohstoffe, Einweichen, thermomechanisch-chemische Verarbeitung, Waschen, Bleichen, Waschen, Ausschleudern und Trocknen. In einer Ausführungsvariante des Verfahrens lässt man die Rohstoffe in einer Alkalllösung ausreifen (RU 2007115321).

[0007] Die WO 2005/045126 beschreibt ein Verfahren zur Behandlung von Flüssigkeiten aus Pulpe durch Erwärmen unter Anwesenheit eines Erdalkalimetaloxides in einem Reaktor bei einer Temperatur von über 650 °C.

[0008] Der Erfindung liegt die Aufgabe zu Grunde, ein effizientes und kostengünstiges Verfahren zur Gewinnung von Cellulose aus cellulosehaltigen Rohstoffen zur Verfügung zu stellen. Als Rohstoffe werden Krautpflanzen insbesondere mit hohem Gehalt an Schäben, dem holzigen Innenteil und Lignin, mit großer Ablagerungsdauer auf den Feldern und in Lagerräumen, eingesetzt.

[0009] Die gestellte Aufgabe wird durch die Merkmale des Anspruch 1 gelöst. Dabei sind unter anderem folgende Stufen vorgesehen:

a) Einweichen der cellulosehaltigen Rohstoffe aus Krautpflanzen in einer Alkalilösung;
b) thermomechanisch-chemische Verarbeitung in einem Doppelschneckenapparat;
c) Waschen, Bleichen, Waschen, Ausschleudern und Trocknen.

[0010] Der Doppelschneckenapparat umfasst:

a) eine beheizte Kammer;
b) 2 parallel gekoppelte Wellen;
c) Förderschneckensegmente;
d) Zerkleinerungsnockensegmente.

[0011] Die einzelnen Elemente sowie ihre funktionelle Verbindung zum Doppelschneckenapparat, wie er im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt wird, sind dem Fachmann an sich bekannt.

[0012] Zwei parallel gekoppelte Wellen sind in einer beheizten Kammer installiert. Auf den Wellen sind alternierende Förderschnecken- und Zerkleinerungsnockensegmente montiert.

[0013] Die zusätzliche thermomechanisch-chemische Verarbeitung wird vor dem Waschen in einem Doppelschneckenapparat, auf dessen Wellen alternierende Förder- und Bremsschneckensegmente montiert sind, durchgeführt.

[0014] Erfindungsgemäß sind alternierende Förderschnecken-, Zerkleinerungsnocken- und Bremsschneckensegmente auf den Wellen montiert.

[0015] Als cellulosehaltige Rohstoffe werden Krautpflanzen, beispielsweise Faserfflachs, L. subsp. intermedium, Ölflachs, Grünflachs, Raps, Miscanthus, Steinklee, Luzerne, Rizinusstaude, Topinambur, Galega, Heracleum sosnowskyi,

Mais usw., in verschiedenen Ausreifungsgraden, mit hohem Gehalt am holzigen Innenteil und Lignin und mit einer großen Ablagerungsdauer bspw. auf den Feldern und in Lagerräumen eingesetzt.

[0016] Der Doppelschneckenapparat umfasst eine Arbeitskammer mit einer dichten Wand, Beschickungs- und Entleerungsstutzen. Innerhalb der Arbeitskammer sind zwei parallel gekoppelte Wellen installiert. Auf den Wellen sind Aufsatzstücke verschiedener Zweckbestimmung montiert: Förderschnecken-, Zerkleinerungsnocken- und Bremsschneckensegmente. Die Schneckensegmente sind auf den Wellen alternierend montiert. (Urheberschein der UdSSR No. 884715, 1981).

[0017] Im erfindungsgemäßen Verfahren ist die Arbeitskammer günstigerweise mit Widerstandsheizelementen ausgestattet. Die Heizelemente können außen um die Wand herum verlegt sein. Alle Heizelemente können an eine gesteuerte Außenstromquelle angeschlossen sein. An den Steuereingang dieser Stromquelle kann ein Thermosensor angeschlossen sein.

[0018] Im erfindungsgemäßen Verfahren werden cellulosehaltige Rohstoffe aus Krautpflanzen, insbesondere die vorgenannten aus Krautpflanzen, In einer Alkalilösung voreingeweicht. Die Lösung kann mit Kreislaufwasser mit einem NaOH-Gehalt von 10 - 60 g/l und einem Tensidgehalt von 0,2 - 0,8 g/l zubereitet sein. Das Einweichen kann während 15 - 60 Minuten bel 90 -100 °C erfolgen. Das hydraulische Modul (das Verhältnis der festen/flüssigen Phasen) kann 1:(1 0+20) betragen.

[0019] Die geheizte Pulpe mit 5 - 10 % der cellulosehaltigen Rohstoffe wird danach günstigerweise in den auf z. B. 80 - 100 °C geheizten Doppelschneckenapparat befördert. Auf den Wellen des Doppelschneckenapparates sind alternierende Förderschnecken-, Zerkleinerungsnocken- und gegebenenfalls Bremsschneokensegmente montiert. Die Schneckensegmente können so zueinander verschoben sein, dass ein Schraubenkanal gebildet wird.

[0020] Die Windungen der Schneckensegmente können einen gleichen Durchmesser, eine gleiche Richtung und einen festen Gang je Schneckensegment aufweisen. Der Windungsgang jedes nächsten Schneckensegmentes kann kleiner als der Windungsgang des vorherigen Schneckensegmentes sein. Der Abstand zwischen den Windungen der Schneckensegmente und der Innenwand der Arbeitskammer kann 0,5 - 10 mm betragen. Die Richtung des Schraubenkanals der Zerkleinerungsnockensegmente und die Richtung der Schneckenwindungen können übereinstimmen. Es werden vorzugsweise 10 - 16 Förderschneckensegmente und 5 - 20 Zerkleinerungsnockensegmente eingesetzt.

[0021] Die verarbeitete Pulpe wird in den auf z. B. 85 - 105 °C erhitzten Doppelschneckenapparat befördert. Auf den Wellen des Apparates sind alternierende Förder- und Bremsschneckensegmente montiert. Die Förderschneckensegmente können 2 (oder mehr) Windungen mehr als Bremsschneckensegmente aufweisen.

[0022] Wenn cellulosehaltige Rohstoffe spätreif sind, lange in Lagerräumen oder auf den Feldern abgelagert wurden oder einen hohen Ligningehalt haben, wird eine zusätzliche thermomechanisch-chamische Verarbeitung vor dem Waschen durchgeführt. Die verarbeitete Pulpe wird in den auf beispielsweise 90 - 110 °C erhitzten Doppelschneckenapparat befördert. Auf den Wellen des Apparates sind alternierende Förderschnecken-, Zerkleinerungsnocken- und gegebenenfalls Bremsschneckensegmente montiert. Es werden vorzugsweise 10 - 16 Förderschneckensegmente, vorzugsweise 7 - 20 Zerkleinerungsnockensegmente und vorzugsweise 4-10 Bremsschneckensegmente eingesetzt.

[0023] Die Pulpe kann in enthärtetem Wasser zur Entfernung der Alkalireste aus der Cellulosemasse gewaschen werden. Das Waschen erfolgt günstigerweise in zwei Stufen. Die Masse lässt man in mit Wasser befüllten Behältern innerhalb von z. B. 20 - 30 Minuten bei z. B. 80 - 90 °C und Innerhalb von z. B. 20 - 30 Minuten bei z. B. 40 - 50 °C liegen. Das hydraulische Modul kann auf jeder Stufe 1:(10+20) betragen.

[0024] Das Bleichen der Flachocellulose kann in einer Wasserstoffperoxidlösung mit einer Konzentration von z. B. 5 - 10 g/l bei günstigerweise 85 - 95 °C innerhalb von z. B. 90 Minuten. Das hydraulische Modul kann 1:(10+20) betragen.

[0025] Die Cellulose kann weiter mit enthärtetem Wasser gewaschen werden, bspw. genauso wie nach dem Alkaliaufschluss.

[0026] Das Ausschleudern kann in Zentrifugen vom Typ AG oder AOG bis z. B. 40 - 50 % Feuchtigkeit erfolgen.

[0027] Die Cellulose kann bspw. mit Verbrennungsgasen bei 140 -160 °C in einem Vibrotrockner getrocknet werden.

[0028] Die getrocknete Cellulose kann in einem Zyklon für die Luftabtrennung und weiter zur Verpackung befördert werden.

[0029] In der nachfolgenden Tabelle sind Ausführungsbeispiele 1 - 13 gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren aufgeführt.

[0030] Die Qualität der gewonnenen Cellulose wird entsprechend GOST 595-79 "Baumwollcellulose" geprüft. Physikalisch-chemische Kenndaten der gewonnenen Cellulose sind in der Tabelle zusammengefasst.

[0031] Das Verfahren ist effizient. Es gestattet, Cellulose aus Krautpflanzen mit einer hohen Ertragsfähigkeit und einem hohen wirtschaftlichen Anbaupotential zu gewinnen. Selbstkosten der Cellulose sind wesentlich niedriger, d. h. die Cellulose kann mit dem erfindungsgemäßen Verfahren überraschenderweise sehr kostengünstig hergestellt werden.

Tabelle

Beispiel	Verarbeitete cellulose-haltige Rohstoffe	Physikalisch - chemische Kenndaten der Cellulose		
		Massenanteil an α-Cellulose, %	Massenanteil an Asche, %	Massenanteil an Harze und Fette, %
	Rohstoffe mit einem mittleren Reifegrad	Nach Anspruch 1		
1.	Faserflachs	96,4	0,05	0,11
2.	Steinklee	92,7	0,3	0,05
3.	Heracleum sosnowskyi	91,9	0,32	0,04
4.	Galega	95,8	0,09	0,07
5.	Luzerne	91,5	0,27	0,05
6.	Topinambur	93,4	0,21	0,14
	Rohstoffe mit einer hohen Ablagerungs dauer auf Feldern	Nach Ansprüchen 1, 2		
7.	Rizinusstaude	96,2	0,39	0,09
8.	Raps	95,6	0,13	0,06
9.	Ölflachs	94,4	0,21	0,31
	Rohstoffe mit einer hohen Ablagerungs dauer in Lagerräumen	Nach Ansprüchen 1, 2		
10.	Stroh von Linum subsp. intermedium	96,1	0,15	0,26
11.	Mais	94,4	0,18	0,12
12.	Topinambur	93,6	0,22	0,04
13.	Faserflachsstroh	95,9	0,14	0,20
14.	Prototyp	91	0,41	0,20

[0032] Das erfindungsgemäße Verfahren zur Gewinnung der Cellulose umfasst:

a) Einweichen der cellulosehaltigen Rohstoffe aus Krautpflanzen in einer Alkalilösung;
b) thermomechanisch-chemische Verarbeitung In einem Doppelschneckenapparat;
c) Waschen, Bleichen, Waschen, Ausschleudern, Trocknen.

[0033] Der Doppelschneckenapparat umfasst:

a) einer beheizten Kammer;
b) 2 parallel gekoppelten Wellen;
c) Förderschneckensegmenten;
d) Zerkleinerungsnockensegmenten.

[0034] Zwei parallel gekoppelte Wellen sind in einer beheizten Kammer installiert. Auf den Wellen sind alternierende Förderechneoken- und Zerkleinerungsnockensegmente montiert.

[0035] Die zusätzliche thermomechanisch-chemische Verarbeitung wird vor dem Waschen in einem Doppelschneckenapparat, auf dessen Wellen alternierende Förder- und Bremsschneckensegmente montiert sind, durchgeführt.

[0036] Es ist möglich, alternierende Förderschnecken-, Zerkleinerungsnocken- und gegebenenfalls Bremsschneckensegmente auf die Wellen zu montieren.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Gewinnung von Cellulose mit folgenden aufeinanderfolgenden Schritten: Alkallverarbeitung der cel-

lulosehaltigen Rohstoffe aus Krautpflanzen in einem Doppelschneckenapparat, auf dessen Wellen alternierende Förder- und Bremsschneckensegmente montiert sind, Waschen, Bleichen, Waschen, Ausschleudern und Trocknen, wobei vor der Alkaliverarbeitung aufeinanderfolgend Einweichen der cellulosehaltigen Rohstoffe in einer Alkalllösung und eine zusätzliche Alkaliver arbeitung in einem Doppelschneckenapparat, umfassend eine beheizte Kammer, 2 Innerhalb der Kammer installierte, parallel gekoppelte Wellen, auf denen alternierende Förderschneckensegmente und Zerkleinerungsnockensegmente montiert sind, durchgeführt werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
dass vor dem ersten Waschen eine zusätzliche thermomechanisch-Chemische Verarbeitung In einem Doppelschneckenapparat, auf dessen Wellen zwischen Förderschnecken- und Bremsschneckensegmenten Zerkleinerungsnockensegmente montiert sind, durchgeführt wird.

Claims

1. Method for obtaining cellulose comprising the following successive steps: alkali processing of the cellulose-containing raw materials from leafy vegetables in a twin-screw apparatus, on the shafts of which alternating conveying and braking screw segments are mounted, washing, bleaching, washing, spinning and drying, wherein, before the alkali processing, the following are carried out successively: softening the cellulose-containing raw materials in an alkali solution, and additional alkali processing in a twin-screw apparatus comprising a heated chamber and 2 shafts coupled in parallel, installed within the chamber and on which alternating conveying screw segments and comminuting cam segments are mounted.

2. Method according to Claim 1, **characterized in that**, before the first washing, an additional thermomechanical-chemical processing is carried out in a twin-screw apparatus, on the shafts of which, between conveying screw and braking screw segments, comminuting cam segments are mounted.

Revendications

1. Procédé pour l'obtention de cellulose, comportant les étapes successives suivantes : traitement alcalin des matières premières cellulosiques, provenant de plantes herbacées, dans un appareil à double vis, sur les arbres duquel sont montés des segments de vis transporteuse et des segments de vis de freinage alternés, lavage, blanchiment, lavage, essorage et séchage, avant le traitement alcalin étant effectués successivement le ramollissement des matières premières cellulosiques dans une solution alcaline et un traitement alcalin supplémentaire dans un appareil à double vis, comprenant une chambre chauffée, 2 arbres couplés en parallèle, installés à l'intérieur de la chambre, sur lesquels sont montés des segments de vis transporteuse et des segments à cames de désintégration alternés.

2. Procédé selon la revendication 1,
caractérisé en ce
qu'on effectue avant le premier lavage un traitement chimique-thermomécanique supplémentaire dans un appareil à double vis, sur les arbres duquel des segments à cames de désintégration sont montés entre des segments de vis transporteuse et des segments de vis de freinage.

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- RU 2078163 **[0004]**
- RU 2304647 **[0005]**
- RU 2007115321 **[0006]**
- WO 2005045126 A **[0007]**
- WO 884715 RU **[0016]**