

Fakultät Chemie der Technischen Universität München

Charakterisierung von Zellstoffkomponenten
- Analytik, Spektroskopie, Reaktionskinetik und Modellierung -

Remigiusz Pastusiak

Dissertation

München, Juli 2003

Fakultät Chemie der Technischen Universität München

Charakterisierung von Zellstoffkomponenten

- Analytik, Spektroskopie, Reaktionskinetik und Modellierung -

Remigiusz Pastusiak

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät von Chemie der Technischen Universität München zur Erlangung des Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften

genehmigten Dissertation

Vorsitzender:

Univ.-Prof. Dr. St. J. Glaser

Prüfer der Dissertation:

1. Univ.-Prof. Dr. W. Hiller

2. Univ.-Prof. Dr. W.Domcke

Diese Dissertation wurde am 27.05.2003 bei der Technischen Universität München eingereicht und durch die Fakultät für Chemie am 02.07.2003 angenommen.

*Meiner Frau Adrianna
und meinen Eltern*

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit vom Januar 1999 bis Dezember 2002 im Rahmen eines interdisziplinären Forschungsprojektes unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. Wolfgang Hiller in der Fakultät Chemie der Technischen Universität München im Rahmen eines von der EU geförderten interdisziplinären BRITE/EURAM – SALOME Projektes.

Mein besonderer Dank gilt der Firma

Siemens AG, Abteilung CT PS8

für die Gewährung des Stipendiums sowie für die fachliche beratende Unterstützung bei der Forschungsarbeit.

Mein ganz besonderer Dank gilt meinem akademischen Lehrer

Herrn Professor Dr. Wolfgang Hiller

für die hervorragende Betreuung dieser Arbeit, für das von Anfang an entgegengebrachte Vertrauen, seine vorhandene Diskussionsbereitschaft und großes Interesse am Gelingen der Arbeit.

Einem jeden Doktoranden sei ein solcher Doktorvater zu wünschen.

Mein besonderer Dank gebührt:

Den EU-Projektpartnern *Portu cel Viana* (Portugal), *Iggesund* (Schweden) sowie *Faserplattenfabrik Funder GmbH* (Österreich) für die zielführende und fruchtbare Zusammenarbeit beim BRITE/EURAM SALOME Projekt (Nr. BE97-4703).

Herrn **Prof. Dr. rer. nat. Hans Meixner**, der mir ein Stipendium der Firma Siemens ermöglichte und mit seinen ausgezeichneten Anregungen und kritischen Fragen zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen hat.

Weiter danke ich den Mitgliedern des Arbeitskreises von Prof. Dr. W. Hiller, insbesondere Frau **Dr. Nadja Jovovic**, **Dr. Giovanni Schiavon**, **Dr. Rupert Stadler**, **Dr. Thilo Jäckel** und **Stephan Forster** für die freundliche Aufnahme und stete Hilfsbereitschaft.

Frau **Dr. Jian Gong**, Herrn **Dr. Jens Mühlsteff**, Herrn **Dr. Bernhard Ostrick** und Herrn **Dr. Uwe Lampe** möchte ich an dieser Stelle besonders für die vielseitige Hilfe, die konstruktiven Diskussionen, ihre gedanklichen Anstöße und die kritische Durchsicht des Manuskripts danken.

Frau **Dr. Elfriede Simon**, Frau **Dr. Corinna Haindl**, Frau **Dr. Kerstin Wiesner** und Herrn **Dr. Matthias Gerlich** danke ich für die Diskussionen und die sprachlichen Korrekturen dieser Arbeit.

Allen Mitarbeitern des Fachzentrums Aktorik und Sensorik der Firma Siemens bedanke ich mich für viele geleistete Hilfestellungen und angenehme und produktive Zusammenarbeit.

Insbesondere danke ich **Jian Gong** und **Jens Mühlsteff** für die langjährige Freundschaft von Beginn der Dissertation an.

Besonderer Dank gebührt meiner Familie, die mich tatkräftig während meines Studiums und Promotion begleitet hat. Insbesondere danke ich meiner Frau **Adrianna**, meinen **Eltern**, meinem **Bruder** und ganz herzlich meiner **Großmutter**.

An dieser Stelle möchte ich meinen ganz herzlichen Dank an all jene aussprechen, die hier nicht erwähnt wurden. Es ist nicht möglich, alle diejenigen zu nennen, die – in welcher Form auch immer – dazu beigetragen haben, eine solche Arbeit anzufertigen.

*otium sine litteris mors
est et hominis vivi sepultura*

Seneca (4 v. Chr. – 65 n. Chr.)

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Problemstellung	10
2	Theoretischer Teil.....	13
2.1	Zusammensetzung des Holzes	13
2.1.1	Biologischer Aufbau des Holzes.....	13
2.1.1.1	Mikroskopischer Bau des Holzes	14
2.1.1.2	Nadelholz	15
2.1.1.3	Laubholz.....	17
2.1.2	Chemischer Aufbau des Holzes	19
2.1.2.1	Cellulose.....	21
2.1.2.2	Hemicellulosen	25
2.1.2.3	Lignin.....	29
2.1.2.4	Extraktstoffe	33
2.1.3	Morphologische Eigenschaften und chemische Zusammensetzung der Zellwand.....	34
2.2	Technologie der Zellstoffproduktion	37
2.2.1	Chemischer Aufschluss des Holzes	37
2.2.1.1	Alkalischer – Aufschluss.....	39
2.2.1.2	Saures Sulfitverfahren	41
2.2.1.3	Andere alternative Verfahren.....	43
2.2.2	Reaktionsmechanismen der Aufschlussverfahren.....	44
2.2.2.1	Delignifizierung.....	44
2.2.2.2	Cellulose – und Hemicellulosen – Abbau	48
2.2.3	Einfluss der Kochparameter auf den Aufschluss- und Prozessoptimierung	50
2.2.3.1	Holz.....	50
2.2.3.2	Die Zusammensetzung der Weißlauge	52
2.2.3.3	Temperatur und Kochungsdauer.....	54
2.2.3.4	Kinetische Modellierung des Sulfataufschlusses.....	57
2.2.4	Zellstoff- und Papiereigenschaften	67
2.2.4.1	Kappazahl	67
2.2.4.2	Eigenschaften des Papiers.....	69
2.3	Technische Anlagen der Zellstoffherstellung.....	73
2.3.1	Diskontinuierliche Kocher	73
2.3.2	Kochzyklus	75
2.3.3	Kontinuierliche Kocher	75
2.4	Die Infrarotspektroskopie	77
2.4.1	Prinzip der FTIR–Spektroskopie.....	79
2.4.2	Die Messmethoden	81
3	Untersuchungsmethoden und Auswerteverfahren	85
3.1	Ablauf der Laborkochungen	85
3.2	Nasschemische Analytik.....	87
3.2.1	Aktivalkali Bestimmung	87
3.2.2	Sulfidbestimmung	89
3.2.3	Trennung der Schwarzlauge	90
3.3	IR-Spektroskopische Messungen	94
3.3.1	Aufbau des Spektrometers	94
3.3.2	Aufnahme der Spektren	95
4	Qualitative Auswertung und Interpretation	97

4.1	Übersicht der Absorptionsspektren der Schwarzlaugen	97
4.2	Die chemische Zusammensetzung der Schwarzlauge	98
4.3	Qualitative und quantitative Untersuchung der MIR - Spektren der Kochlauge	101
4.3.1	Einfluss der Kochparameter auf die qualitative Zusammensetzung der Schwarzlauge	101
4.3.2	Untersuchung der Reproduzierbarkeit.....	103
4.3.3	Einfluss der Kochparameter auf die quantitative Zusammensetzung der Schwarzlauge	105
4.3.3.1	Korrelation einzelner Molekülgruppen	107
4.4	Das Trennungsverfahren	111
4.4.1	Die Ausfällungsmassen	111
4.4.1.1	Erklärung des Ausfällungsverhaltens	111
4.4.1.2	Bemerkung zur Stabilität der Laugen	112
4.4.1.3	Korrelationen zu den Kochparametern	114
4.4.2	Qualitative Analyse der Spektren	115
4.4.2.1	Auswirkung des pH-Werts auf die Trennung	116
4.4.2.2	Abhängigkeit der Zusammensetzung von den Kochparametern	117
4.4.2.3	Vergleich der Meßmethoden DRIFT und ATR.....	124
5	Mathematische Modellbildung der Zellstoffkochung	129
5.1	Empirische Modelle auf der Basis von Konzentrationen	129
5.2	Empirische Modelle auf der Basis der NIR-Spektroskopie	135
5.2.1	Durchführung der NIR-Messungen und die quantitative Auswertung von Spektren: Chemometrie	135
5.2.1.1	Kalibration	136
5.2.2	Offline Messungen an Schwarzlaugen	138
5.2.3	Online Messungen an Schwarzlaugen aus dem kontinuierlichen Reaktor (Kamyrr)	143
5.3	Analytisches Modell	149
5.3.1	Vereinfachungen des Kochprozesses	149
5.3.1.1	Modellierung der Delignifizierungsreaktionen	151
5.3.1.2	Modellierung des Kohlenhydratabbaus	160
5.3.2	Beschreibung des mathematischen Verfahrens	163
5.3.3	Ergebnisse und Diskussion	165
6	Ausblick	172
7	Zusammenfassung	175
8	Summary	180
9	Anhang	184
10	Literatur.....	191

Einleitung und Problemstellung

1 Einleitung und Problemstellung

Zellstoff ist einer der Rohstoffe für die Produktion von Papier. Die beiden wichtigsten und häufigsten Verfahren zur Herstellung von Zellstoff mit Hilfe eines chemischen Aufschlusses des Holzes sind das Sulfit- und das Sulfatverfahren. Aus den bisherigen wissenschaftlichen Untersuchungen dieser beiden Verfahren ist bekannt, dass für einen optimalen Prozessverlauf die Kenntnis der Konzentrationen der Prozesschemikalien und der Abbauprodukte des Holzes die entscheidenden Parameter darstellen. Diese Konzentrationen sind jedoch nur durch zeitaufwendige, nasschemische Laborverfahren zu ermitteln und dadurch eine synchrone Regelung des Prozesses der Zellstoffherstellung bisher nicht möglich war. Wünschenswert war daher die Entwicklung einer Inline-Analytik, bei der die Konzentrationen der Zellstoffkomponenten online, schnell und mit möglichst hoher Genauigkeit gemessen und permanent verfolgt werden können.

Eine potentieller Weg zur Lösung dieses Anforderungsprofils ist der Einsatz der **Schwingungs-Spektroskopie**. So ist die Infrarot-Spektroskopie einerseits eine Methode, um eine Vielzahl von Molekülen (MIR-Spektroskopieⁱ) zu identifizieren, andererseits können mit ihr Konzentrationen in industriellen Prozessen online gemessen werden (NIR-Spektroskopieⁱⁱ). Die Einsatzmöglichkeiten der IR-Sensorik zur Analyse der Produktionslaugen bei der Zellstoffherstellung werden zwar vielfach in der Literatur^{1,2,3,4,5} theoretisch beschrieben, eine geeignete experimentelle Umsetzung ist dagegen nicht bekannt. Mit der vorliegenden Arbeit wird erstmals der Versuch unternommen, das Multikomponentensystem der Prozesslauge der Zellstoffherstellung zu ana-

ⁱ Mittleres Infrarot (MIR); Infrarotbereich : 2,5 μm – 20 μm

ⁱⁱ Nahes Infrarot (NIR); Infrarotbereich: 750 nm – 2,5 μm

lysieren, mit IR-spektroskopischen Daten zu korrelieren und einen experimentellen Aufbau zur Inline-Analytik zu entwickeln.

Die Prozesslauge enthält Moleküle mit einem hohen Molekulargewicht und einer Vielzahl verschiedener funktioneller Gruppen wie z.B. Lignin und Cellulose. Die Spektren dieser Stoffe sind sehr komplex und setzen sich zusammen aus einer großen Zahl von Absorptionsbanden, die sich vielfach überlagern und damit eine quantitative Bestimmung mittels IR-Spektroskopie prinzipiell außerordentlich erschweren.

Dennoch soll gezeigt werden, dass die IR-Spektroskopie geeignet ist, die bei der Zellstoffherstellung wichtigen Konzentrationen von Prozesschemikalien und gelösten Abbauprodukten des Holzes hinreichend genau zu bestimmen.

Darüber hinaus sollen Algorithmen entwickelt werden, die eine Modellierung der Reaktionskinetik und damit eine Voraussage des Verlaufs der Zellstoffkochung erlauben.

Parameter in einem Vorhersagemodell sind unter anderem die Lignin- und Kohlenhydratkonzentrationen, Aktivalkali und Sulfidkonzentrationen in Abhängigkeit der Temperatur und Zeit. Die Methodik wird zunächst im Labormaßstab an einem diskontinuierlichen *Batch* Reaktor untersucht und entwickelt. Eine mögliche Übertragung auf einen kontinuierlichen Prozess wird diskutiert.

Theoretischer Teil

2 Theoretischer Teil

2.1 Zusammensetzung des Holzes

Holz ist das Stützgewebe von Bäumen und besitzt einen großen Anteil an den organischen Verbindungen in der Biosphäre. Chemisch besteht Holz aus Cellulose, Lignin und anderen Polysacchariden (Polyosen oder Hemicellulose). Diese auch Biopolymeren genannten Verknüpfungen gehören deshalb zu dem am weitest verbreitetsten organischen Substanzen weltweit.

2.1.1 Biologischer Aufbau des Holzes

Holz besteht aus einer Vielzahl von Zellen die sich in ihrer Art, Größe und Form unterscheiden. Gleichartige Zellen sind zu Verbänden, den sogenannten Geweben zusammen gefasst. Im Hinblick auf ihre Funktion werden die 3 Gewebearten: Festigungsgewebe, Leitgewebe und Speichergewebe unterschieden.

Am Querschnitt eines Stammes sind (siehe Abbildung 1):

- 1) die aus Borke und Bast zusammengesetzte **Rinde**
- 2) der den Hauptteil bildende **Holzteil** mit Splint und Kern, den Jahresringen und verschiedene Zell- oder Gewebekomplexen
- 3) das im Innern liegende **Mark** - Grundgewebe im Zentrum des Baumes
- 4) Zwischen Rinde und Holz liegendes **Kambium**, von dem aus nach innen die Holz-zellen, nach außen die Zellen der Rinde wachsen.

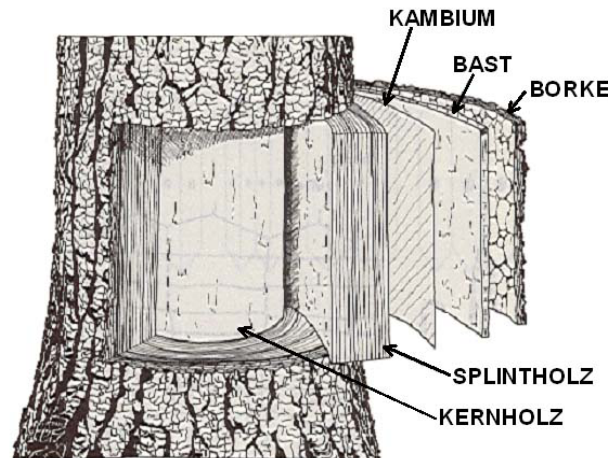


Abbildung 1. Querschnitt des Holzes

(Quelle: <http://www.payer.de/cifor> - vom 11.03.2002)

2.1.1.1 Mikroskopischer Bau des Holzes

Bei älteren und daher einfacher aufgebauten Nadelholz übernehmen manche Zellen gleichzeitig verschiedene Funktionen. Das auf einer höheren Entwicklungsstufe stehende Laubholz besitzt dagegen eine größere Vielfalt an verschiedenen Zellarten, die jeweils nur eine Funktion ausüben. Bei den Nadelhölzern besteht das Festigungsgewebe aus den Tracheiden, die auch das Wasser leiten, bei den Laubhölzern aus den Librifasern. Im Laubholz wird das Wasser vor allem durch die Gefäße geleitet, die auch als Poren bezeichnet werden. Diese, im Vergleich zu anderen Zellen sehr großen Gefäße, sind oft schon mit bloßem Auge zu erkennen. Die Holzzellen verlaufen überwiegend in Stammrichtung. Die wenigen quer dazu verlaufenden Zellen bilden die so genannten Holzstrahlen.

Die radial verlaufenden Holzstrahlen sind spindelförmig und für die Stoffleitung und –speicherung verantwortlich. Darüber hinaus leisten sie auch einen Beitrag zur Festigkeit quer zur Stammrichtung. Im Vergleich zu Laubholz sind die Holzstrahlen bei Nadelholz sehr fein ausgebildet und makroskopisch kaum erkennbar. Besonders breite und das Holzbild stark prägende Holzstrahlen besitzen Eiche und Rotbuche. Die meisten einheimischen Nadelhölzer (Fichte, Lärche, Kiefer) haben längs und quer (immer im Holzstrahl) verlaufende Harzkanäle, bei der Tanne fehlen sie dagegen vollkommen. Der Stoffaustausch zwischen den Zellen erfolgt bei Nadelhölzern durch verschließbare Öffnungen, die Tüpfel genannt werden. Bei der Kernholzbildung werden die Tüpfel

verschlossen. Daher lässt sich Kernholz in der Regel schlechter imprägnieren als Splintholz. Bei Fichtenholz ist dieser Vorgang besonders stark ausgeprägt, woraus sich die schlechte Imprägnierbarkeit getrockneten Fichtenholzes ableitet. Bei den Laubhölzern fließt das Wasser in Axialrichtung ohne Tüpfel von einem Gefäßelement zum anderen, nur in Querrichtung gibt es ebenfalls Tüpfel, die im Gegensatz zum Nadelholz jedoch kein Fließen, sondern nur Diffusion erlauben.

2.1.1.2 Nadelholz

Zu den Nadelhölzern werden jene Bäume gezählt, die Nadeln tragen und diese in der kalten Jahreszeit meistens nicht abwerfen (Ausnahme z.B. die Lärche). Es handelt sich um zweikeimblättrige Nacktsamer, die eine einfachere Struktur als die Laubhölzer besitzen, da keine Differenzierung der Zellen in Leitungs- und Stützzellen erfolgt. Beide Funktionen werden von den Zellen übernommen, die als Tracheiden bezeichnet werden. Im Frühjahr bildet das Kambium weitlumige Tracheiden mit ausgeprägter Tüpfel- und Porenstruktur, die der Wasserleitung dienen; im Sommer werden dagegen Tracheiden mit engem Lumen und geringer oder fehlender Tüpfel- und Porenstruktur gebildet, die der Festigung des Baumes dienen. Die Länge der Tracheiden beträgt 3 bis 4 mm und macht dieses Holz unter dem Gesichtspunkt der Reißfestigkeit und anderer Festigkeitseigenschaften für die Papierherstellung besonders wertvoll.

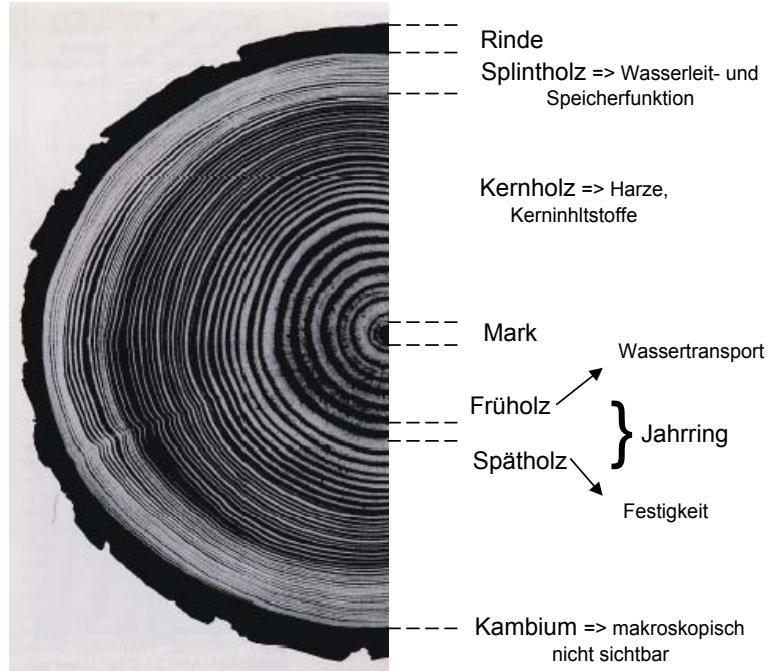


Abbildung 2. Stammquerschnitt einer 4-jährigen Kiefer

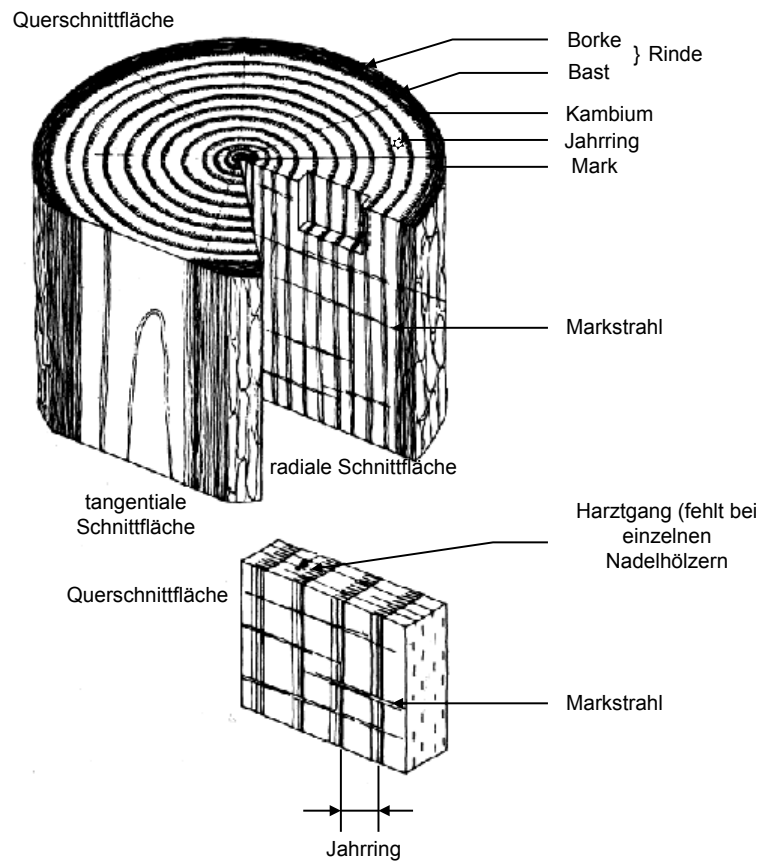


Abbildung 3. Querschnitt eines Nadelholzbaumes

Die Jahrringe des Nadelholzes entstehen in Klimagebieten mit winterlicher Vegetationsruhe. Zu Beginn und am Ende der Vegetationsperiode entstehen Zellen unterschiedlicher Art, Anzahl und Verteilung. Das neu entstandene Holz (Frühholz) sichert den raschen Wassertransport und das Holz welches bereits mehrere Monate alt ist (Spätholz), dient mehr der Festigung.

2.1.1.3 Laubholz

Bei Laubhölzern handelt es sich um das Holz, deren Blätter in der Regel in der kalten Jahreszeit abgeworfen und im Frühjahr neu gebildet werden. Die Zellen der Laubhölzer werden Tracheen genannt. Die Parenchymzellen und die Libriformzellen (Holzfaser) haben eine mittlere Faserlänge von 1 bis 1,5 mm. Laubholz ist dichter und fester als Nadelholz und wird daher auch als Hartholz bezeichnet.

Diese unterteilen sich in die ringporigen Arten (Eiche, Esche, Kastanie, Ulme, Robinie etc.) und die diffusporigen Arten (Birke, Buche, Eucalyptus, Pappel etc.). Die ringporigen Laubhölzer bilden im Frühjahr ausgeprägt weitlumige Tracheen (röhrenförmige Leitungszellen), gegen Ende des Jahres dagegen englumige, somit kommt es zu ausgeprägten Jahresringen. Die diffusporigen Arten haben dagegen ihre Tracheen, die im Lumendurchmesser wenig variieren, über den ganzen Stammquerschnitt verteilt. Bei laubabwerfenden Bäumen subtropischer und tropischer Gebiete bilden sich die Zuwachszonen in Abhängigkeit von Trocken- und Regenzeiten und nicht jahresweise. Bei Hölzern aus immergrünen Tropenwäldern mit ununterbrochenem Wachstum fehlen Zuwachszonen häufig.

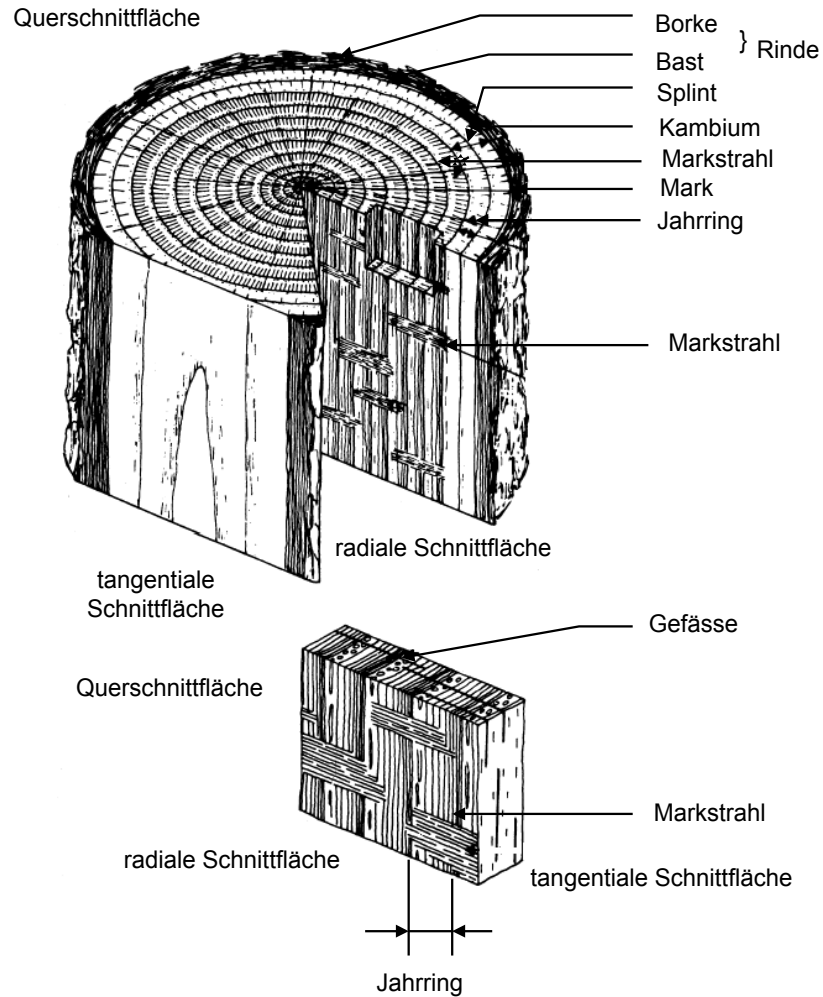


Abbildung 4. Querschnitt eines Laubholzbaumes

In der Tabelle 1 wurden die wichtigsten Strukturbestandteile des Holzes und ihre Funktionen dargestellt.

Strukturbestandteil		Aussehen	Funktion
Rinde	Bast (Innenrinde)	lebender Teil mit Leitbündeln	Abtransport der Nähr- und Reservestoffe
	Borke (Außenrinde)	abgestorbener Teil	Schutz gegen Austrocknen und mechanischen Beschädigungen
Holzkörper: Jahresringe (Grenzen: Übergang Frühholz/Spätholz)	Frühholz	weitleumige, dünnwandige Zellgewebe, hellfarbig	Leitung der wässrigen Nährstofflösungen
	Spätholz	dickwandige Zellgewebe, dunkelfarbig	Festigung
Kernholz		trockener, oft dunkler gefärbter innerer Holzteil	statische Aufgabe (abgestorbenes Gewebe)
Splintholz		wasserreicher, oft hellfarbiger, schmaler Außenteil um Kernholz	Wasser- und Nährstoffleitung
Reifholz (Trockenkernholz)		umgibt die Markröhre, ist farblich nicht erkennbar, geringerer Wassergehalt als Splint	
Kernreifholz		zwischen trockenerem Kernholz und feuchterem Splintholz	
Markröhre		meist in der Mitte innerhalb des 1. Jahrrings liegend	abgestorbene Sprößlinge
Holzstrahlen		radial verlaufende Linien, hell	Leitung und Speicherung
Poren		kleine Öffnungen (querdurchgeschnittene Gefäße)	
Harzkanäle		quergeschnittene, harzgefüllte Gänge	

Tabelle 1. Strukturbestandteile des Holzes

2.1.2 Chemischer Aufbau des Holzes

Die chemische Zusammensetzung des Holzes wird in Tabelle 2 beschrieben. Sie hängt von Holzart, Standort, Lage der Probe in Stamm, und der Jahreszeit ab. Tabelle 3 zeigt die chemische Zusammensetzung einiger wichtigen Faserhölzer. Zusätzlich enthält frisch gefälltes Holz je nach Standort und Fällzeit 50-75 gew. % Wasser bezogen auf die Trockenmasse.

Hauptbestandteile des Holzes	Holozellulose 46 – 87 % = Gerüstsubstanz der Zellwand	Cellulosen 40 – 60 % Holzpolylosen = Hemicellulose 15 – 35 % Hexosane, Pektin, Pentosane (festigen gemeinsam mit Lignin das Cellulosegerüst der Zellwände)
	Lignin 28 – 41 % (bei Nadelholz) 18 – 25 % (bei Laubholz) = Kittsubstanz verursacht die Verholzung der Zellwände	
Begleitbestandteile des Holzes	Extraktstoffe (anorganische und organische Inhaltsstoffe in geringen Prozentanteilen) Beeinflussen und bedingen häufig die chemischen, biologischen und physikalischen Eigenschaften wie Lichtbeständigkeit, Brennbarkeit, Schädlingsresistenz etc.	Fette, Öle, Harze, Wachse
		Eiweisse, Stärke, Zucker, Holzgummi
		Alkaloide, Gerbstoffe, Farbstoffe, Bitterstoffe, Riechstoffe, Kampfer
		Anorganische und organische Säuren, Salze
		Mineralstoffe

Tabelle 2. Chemische Zusammensetzung des Holzes

(Quelle: <http://www.payer.de/cifor> vom 14.03.2002)

Name	Botanischer Name	Anteil in (%)				
		Cellulose	Hemicellulose	Pentosan	Lignin	Extraktstoffe
Kiefer	Pinus sylvestris	44	26	9	28	4
Fichte	Picea abies	43	27	9	29	2
Douglasie	Pseudotsuga menziesii	47	22	7	30	5
Birke	Betula verrucosa	46	36	25	19	2
Buche	Fagus sylvatica	45	35	17	18	4
Pappel	Populus tremuloides	50	31	17	18	4
Eucalyptus	Eucalyptus globulus	47	27	17	26	1,5

Tabelle 3. Chemische Zusammensetzung von verschiedenen Faserhölzern - angenäherte Mittelwerte⁶

2.1.2.1 Cellulose

Cellulose ist die häufigste organische Verbindung der Biosphäre. Zusammen mit den Hemicellulosen bilden sie das Skelett von allen Pflanzen. Cellulose ist eine farblose Substanz, die im Wasser und anderen klassischen organischen Lösungsmitteln nicht löslich ist. Sie zeigt eine sehr gute mechanische Festigkeit und ist deswegen ein wichtiger Ausgangsstoff für die Textil- und Papierindustrie.

Cellulose ist ein Polymer, das aus vielen Glucoseeinheiten (β -1,4-Bindung) aufgebaut ist (siehe Abbildung 5)

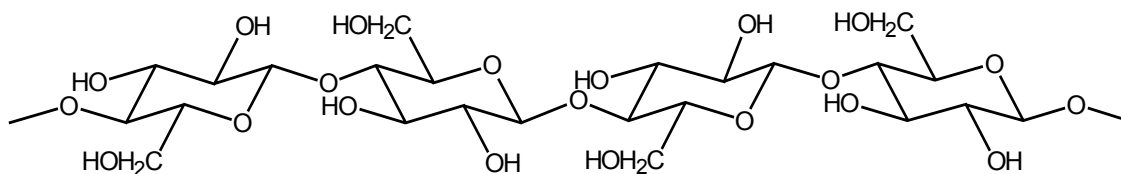


Abbildung 5. Cellulose - Sägeformel

In den Fasern schwankt der Polymerisationsgrad (PG) zwischen 1000 und 15000 Einheiten und ist von der Art der Pflanzen abhängig. Die Tabelle 4 enthält typische Polymerisationsgrade von verschiedenen Rohstoffen.

Art des Stoffes	Polymerisationsgrad
Baumwolle	2500-11000
Lein	3500-9000
Holz	4000-5500
Zellstoff	1000-3000

Tabelle 4. Durchschnittlicher Polymerisationsgrad der Cellulose bei verschiedenen Rohstoffen

Der PG hat eine große Bedeutung für die mechanische Eigenschaften der Cellulose. Ist der PG < 100 zeigt sie keine mechanische Festigkeit. Im Bereich von 100 bis 250 steigt der PG relativ schnell an, wogegen er zwischen 250 – 600 etwas langsamer ansteigt. Ab einen PG von 600 sind die Unterschiede sehr klein.

Molekulare Struktur der Cellulose

Aus Untersuchungen mittels Infrarot- und Kernresonanzspektroskopie ist bekannt, dass das Cellulosemolekül Wasserstoffbrückenbindungen bilden kann. Intramolekulare und intermolekulare Wasserstoffbrücken sorgen für eine dichte Packung und parallele Ausrichtung der Glucanketten in den Fibrillen. In Abbildung 6 ist die Strukturformel der Cellulose dargestellt.

In der Literatur existieren zwei verschiedene Modelle der intramolekularen Wasserstoffbrücken: das Modell von Marchessault und Liang⁷, das von einer solchen H-Brücke pro Anhydroglucoseeinheit ausgeht, und das Modell von Blackwell⁸, das zwei H-Brücken aufweist. Diese H-Brücken sind für die relative Steifigkeit der Cellulosemoleküle verantwortlich. Gleichzeitig kann man auch mit diesen Modellen die Reaktivität der einzelnen Hydroxylgruppen erklären. Die OH⁻-Gruppen am Kohlenstoffatom C2 und C3 haben die geringste Reaktivität, die am Kohlenstoffatom C6 hat die größte Reaktivität. Dies kann mit einer leichteren Zugänglichkeit aufgrund der sterischen Verhältnisse begründen werden. Die Reaktivität dieser Gruppen hat eine große Bedeutung für die Adsorption von Wasser oder das Aufquellen der Cellulose.

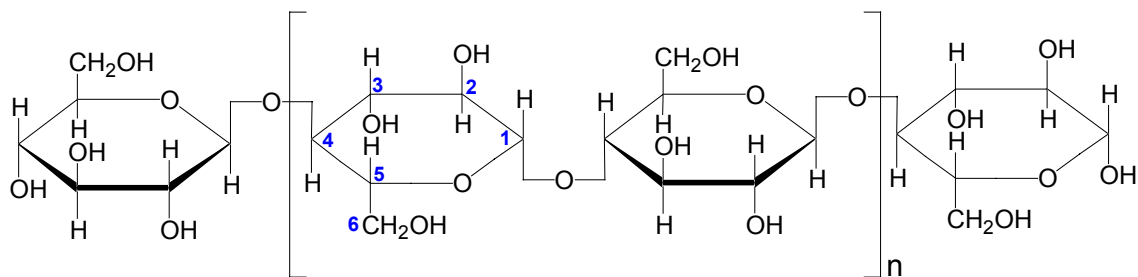


Abbildung 6. Strukturformel der Cellulose

Die Cellulose ist ein lineares Molekül, das ein starres Gerüst bildet, sowie auf Grund der intermolekularen Wasserstoffbrücken-Bindungen, entstehen innerhalb der Faser kristalline Bereiche. Diese Kristalline haben einen monoklinen Aufbau, die Gitterkonstanten können röntgensgraphisch ermittelt werden. Cellulose kommt in Abhängigkeit der Kristallisationsbedingungen in mehreren Modifikationen vor, d.h. sie bildet mehrere verschiedene Kristallstrukturen.

Übermolekulare Struktur der Cellulose

Die Details der übermolekularen Struktur der Cellulosefasern sind noch nicht aufgeklärt. Sie wurde auf der molekularen Ebene durch die Infrarot- und Kernresonanzspektroskopie oder Röntgendiffraktometrie sowie auf der morphologischen Ebene durch die Mikroskopie untersucht. Diese Struktur ist für die Eigenschaften wie Quellung oder Reaktivität verantwortlich. Das erste Modell der Cellulosestruktur wurde von Nägeli 1858 erstellt⁹. In diesem Modell liegt die Cellulose als Oligomer in kolloidalen Mizellen vor, die durch Gerüstsubstanzen voneinander getrennt sind. Durch die Arbeit von Staudinger¹⁰, der einen Polymerisationsgrad von ca. 800 nachgewiesen hat, wurde dieses Modell von anderen Autoren zu einem „Fransenmizellenmodell“ erweitert. Nach diesem Strukturmodell lagern sich die Makromoleküle über gewisse Segmentlängen zu kristallinen Bereichen zusammen, wobei sie ihrer Länge wegen mehrfach alternierend Teil eines kristallinen Bereiches und einer amorphen Matrix sind.

Die einzelnen Modelle unterscheiden sich zum einen in der Anordnung der amorphen Bereiche und zum anderen darin, dass der Übergang zwischen den kristallinen und amorphen Bereichen entweder scharf oder fließend ist. Mit der Entwicklung der Elektronenmikroskopie wurde nachgewiesen, dass die bisher sichtbaren Mikrofibrillen aus

kleineren Elementarfibrillen aufgebaut sind. Nach Frey-Wyssling und Mühlenthaler¹¹ haben sie einen Durchmesser von 35\AA und bestehen aus 36 Moleküleinheiten. 1964 wurde aus diesen Erkenntnissen von Hearle¹² die Fransenfibrillarstruktur entwickelt (siehe Abbildung 7).

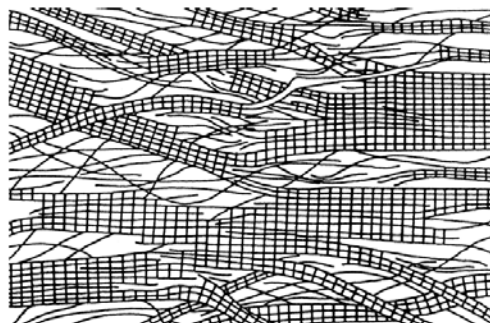


Abbildung 7. Fransenfibrillarmodell der übermolekularen Struktur der Cellulose nach Hearle

Ein wichtiger Punkt des Modells ist, dass die Fibrillen aus nicht perfekten Kristallen bestehen. Deshalb kommt man zu wesentlich größeren Kristallen mit Kristallbaufehlern. Diese Kristallfehler können Übergänge von Cellulosemolekülen von einem Kristallit zum anderen oder die Enden einer Cellulosekette innerhalb des Kristallits sein.

Zwischen zwei Einheiten der Cellulose wirken intramolekulare und intermolekulare Bindungen. Die intramolekulare Bindungen haben einen geringen Einfluss auf die Festigkeit der Cellulosefasern. Sie verursachen eine Abnahme der Löslichkeit und Quellung der Celluloseeinheit sowie eine Zunahme der Reißlänge. Einen hohen Einfluss auf die Festigkeit haben dagegen die intermolekularen Bindungen. Zu denen gehören: schwächere Dipol/Dipol – WW (die WW von OH Dipolen und Dipolen der C – O – C Gruppen), stärkere Wasserstoffbrückenbindungen wie van der Waals – Kräfte (siehe Abbildung 8).

Die Wirkung der intermolekularen Bindungen reicht von $2,75$ bis zu 6\AA (275 - 600 pm) und wird mit der Entfernung immer schwächer. Das ist bei dem Quellungsseffekt (Vergrößerung des Abstandes der Celluloseketten) von großer Bedeutung.

Wasserstoffbrückenbindungen haben eine Bindungsenergie zwischen 17 - 21 kJ/mol und bestimmen die meisten Querverbindungen in der Cellulosekette. Die Bindungslänge der Wasserstoffbrücke beträgt ca. $2,7 - 2,9\text{\AA}$ ($270 - 290\text{ pm}$).

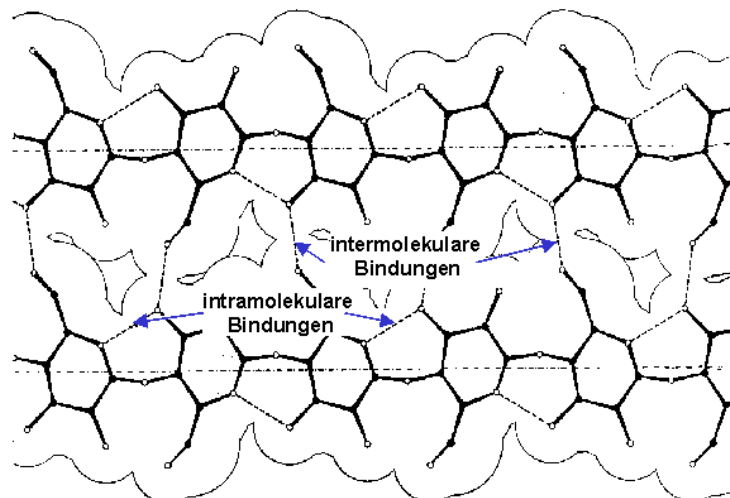


Abbildung 8. Wasserstoffbindungen zwischen zwei Celluloseeinheiten¹³

In der trockenen Cellulose sind fast alle Hydroxylgruppen mit Wasser gesättigt. Durch das Anfeuchten der Cellulose lagert sich Wasser zwischen die einzelnen Cellulosemolekülen ein und es bilden sich die Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den OH-Gruppen der Celluloseeinheiten und dem Wasser. Intermolekulare Wasserstoffbrücken bilden sich auch zwischen zwei Zellstofffasern aus und sind von großer Bedeutung für die Festigkeit von Papier.

2.1.2.2 Hemicellulosen

Hemicellulosen stellen keine bestimmte Gruppe von chemischen Verbindungen dar, sondern repräsentieren alle Kohlenhydrate und ihre Derivate (außer Cellulose und Stärke), die sich in pflanzlichen Rohstoffen befinden. Die Hemicellulosen, so genannte Polyosen, gehören zu den Substanzen die einen relativ kleinem Polymerisationsgrad (30 – 300) besitzen. Sie bestehen aus Hexosen, Pentosen, Uronsäuren und Deoxy-Hexosen (Abbildung 9).

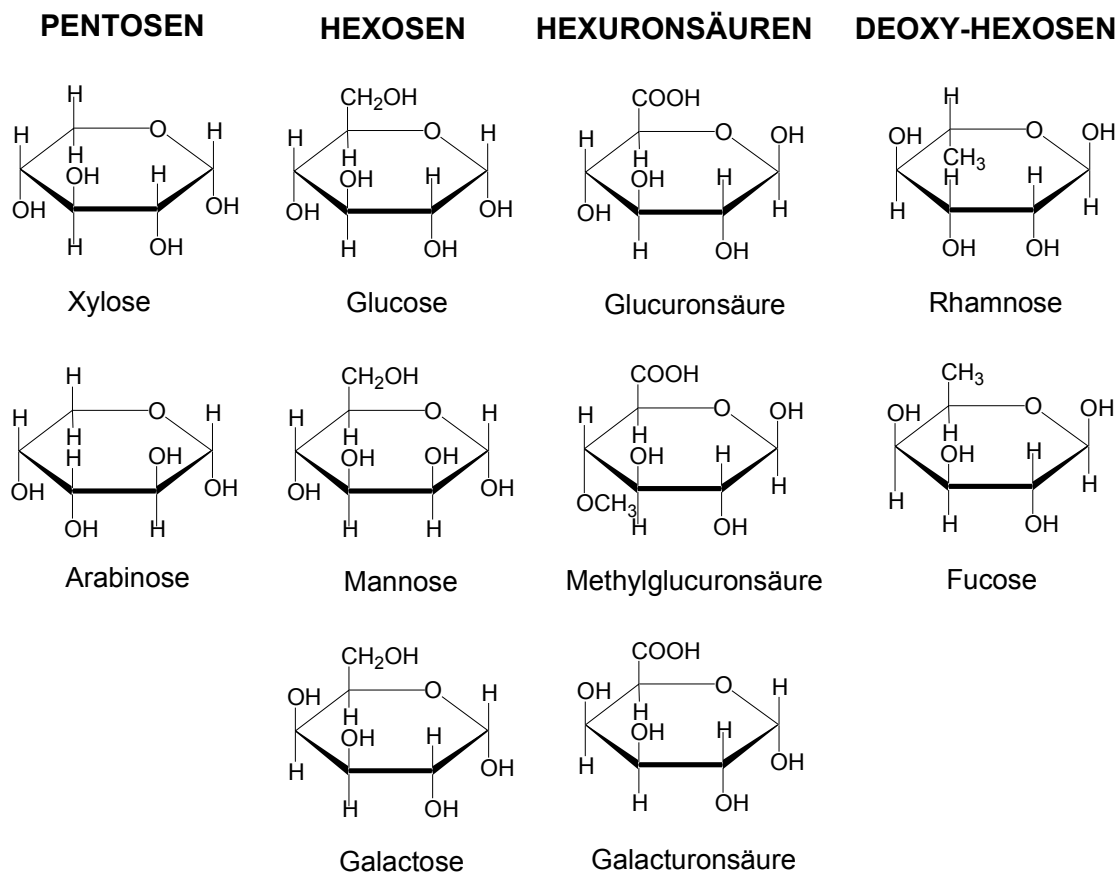


Abbildung 9. Zuckerderivate in Polyosen

Die Hemicellulosen lassen sich nicht vollständig trennen und sind wasserlöslich. Aus der Zellenwand kann man sie mit schwach konzentrierter Alkalilauge gut extrahieren¹⁴. Der Anteil an einzelnen Hemicellulosen und deren chemische Zusammensetzung ist von der Pflanzenart abhängig.

Nadel- und Laubhölzer unterscheiden sich vor allem im Gehalt der einzelnen Polyosen. Die Nadelhölzer zeigen einen großen Anteil von Mannose und Galaktose während in Laubhölzern ein größerer Gehalt von Xylose zu finden ist.¹⁵

Eine wichtige Gruppe von Polyosen stellen die Xylane dar, die sich vorwiegend aus Xylosemolekülen aufbauen, die über β -1,4-glycosidische Bindungen verknüpft sind (siehe Abbildung 10 und Abbildung 11). Laubholzxytan enthält noch 3-Acetylxylose und Methylglucuronsäure.

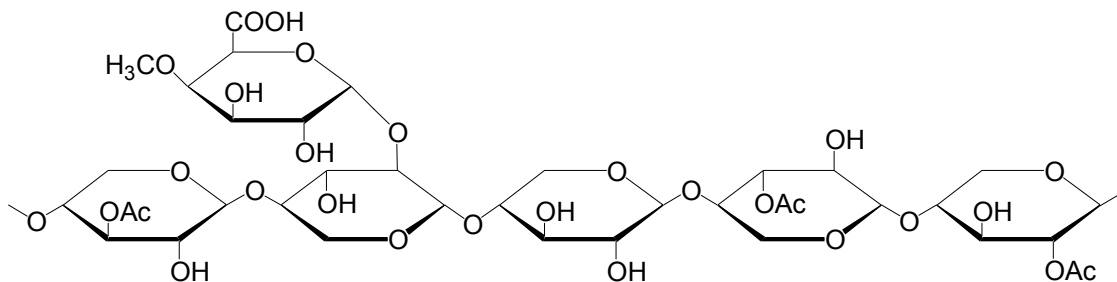


Abbildung 10. Ausschnitt aus einem typischen Laubholz - Xylan - Molekül

Beim Xylan des Nadelholzes (Abbildung 11) fehlt in der Regel die Acetylgruppe am O3, dafür gibt es vereinzelt an diesem Sauerstoffatom eine glykosidische Bindung zu einem Arabinosemolekül. Formal ist eine Xylosekette einer Glucosekette sehr ähnlich. In der ersteren fehlt allerdings die $-CH_2OH$ -Gruppierung und damit eine Möglichkeit einer Wasserstoffbrücke. Eine Xylankette ist daher sehr viel flexibler als eine Cellulosekette.

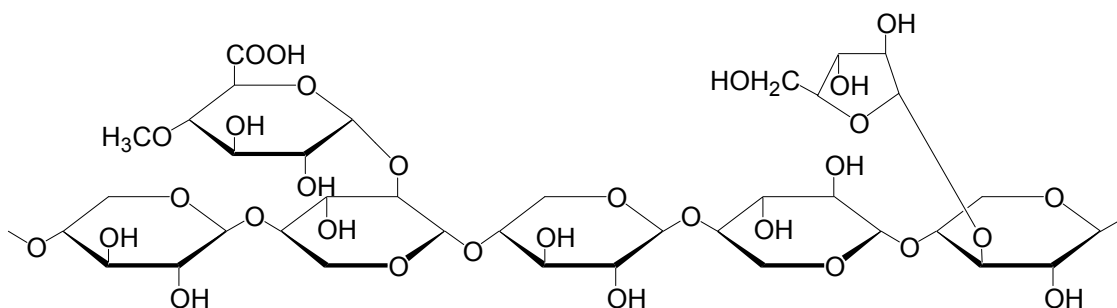


Abbildung 11. Ausschnitt aus einem typischen Nadelholz - Xylan - Molekül

Daneben gibt es noch eine weitverbreitete Gruppe von Polyosen: die Glucomannane (siehe Abbildung 12 und Abbildung 13). Die einfachsten Glucomannane bestehen nur aus Glucose und Mannose (Laubholzglucomannane, Abbildung 12).

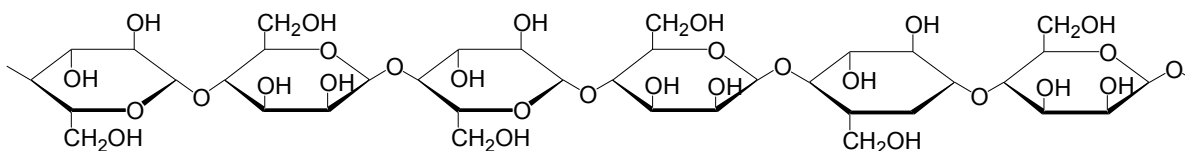


Abbildung 12. Ausschnitt aus einem typischen Laubholz - Glucomannan Molekül

Bei anderen sind noch Acetylglucose in der Hauptkette und Galactose als Seitengruppe anzutreffen (Nadelholzglucomannane, Abbildung 13).

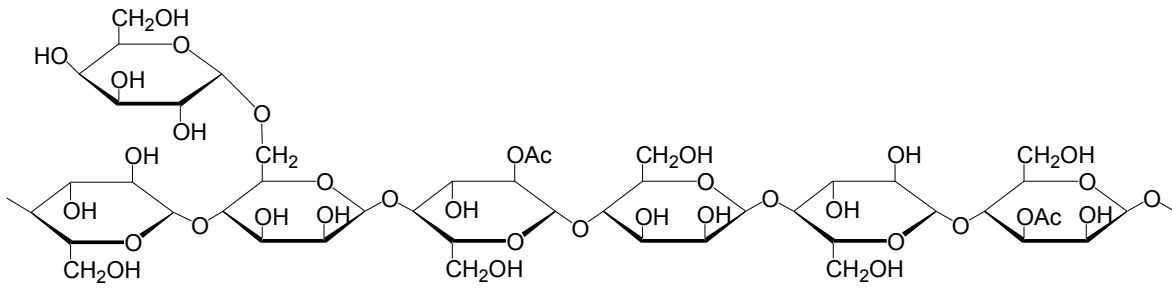


Abbildung 13. Ausschnitt aus einem typischen Nadelholz - Glucomannan Molekül

Eine dritte Gruppe unter den Polyosen sind die Arabinogalactane (Abbildung 14 und Abbildung 15), die im wesentlichen aus einer Galactosekette mit Arabinosegruppen oder Seitenketten bestehen. Für die Arabinogalactane ist eine stark verzweigte Struktur typisch. Bei diesen Polyosen finden sich in Harthölzern noch Rhamnose, die vor allem in der Seitenkette vorkommt.

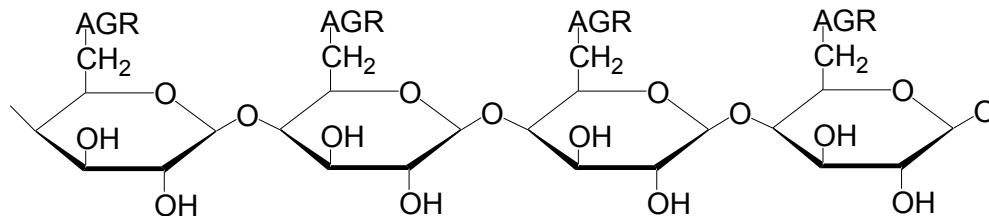


Abbildung 14. Ausschnitt aus einem typischen Laubholz - Arabinogalactan- Molekül

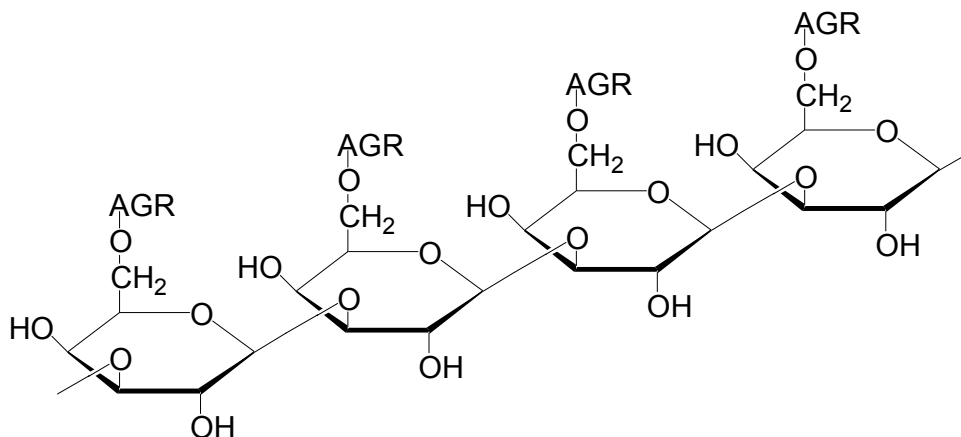


Abbildung 15. Ausschnitt aus einem typischen Nadelholz - Arabinogalactan- Molekül

Durch ihre Uneinheitlichkeit und ihre Molekülstruktur kristallisieren Polyosen praktisch nicht. Sie bilden weniger Wasserstoffbrücken aus und sind besser löslich und weniger

starr als die Cellulose. Im Verbund mit Cellulose bilden sie den leichter deformierbaren Partner, so dass der Verbundstoff flexibel und elastisch bleiben kann. Aufgrund ihrer Hydrophilie verhindern sie das Austrocknen der Gewebe und ermöglichen den Abbau der Gewebe, nachdem diese abgestorben sind. Hydrolytische Enzyme können zuerst die Polyosen abbauen und damit die dichteren Bestandteile zugänglich machen.

Die Hemicellulosen bilden zusätzliche Bindungen mit Lignin, sogenannte Lignin-Polysaccharid-Komplexe (Abbildung 19). Wegen dieser Bindungen können die Hemicellulosen nicht vollständig aus dem Holz extrahiert werden.

2.1.2.3 Lignin

Lignin ist nach der Cellulose der häufigste Bestandteil des Holzes. Der genaue Anteil hängt vom Alter und Art des Baumes ab. Im Gegensatz zu den Cellulosen oder Hemicellulosen ist Lignin ein dreidimensional vernetztes Polymer, das aus verschiedenen Phenyleinheiten aufgebaut ist (Abbildung 16).

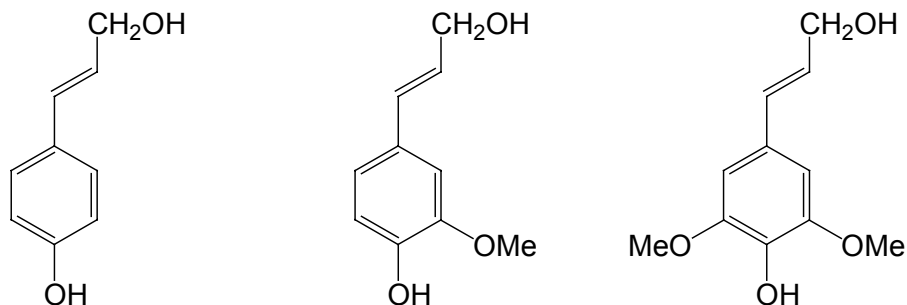


Abbildung 16. Grundbausteine des Lignins: *p*-Cumaralkohol; Coniferylalkohol; Sinapylalkohol

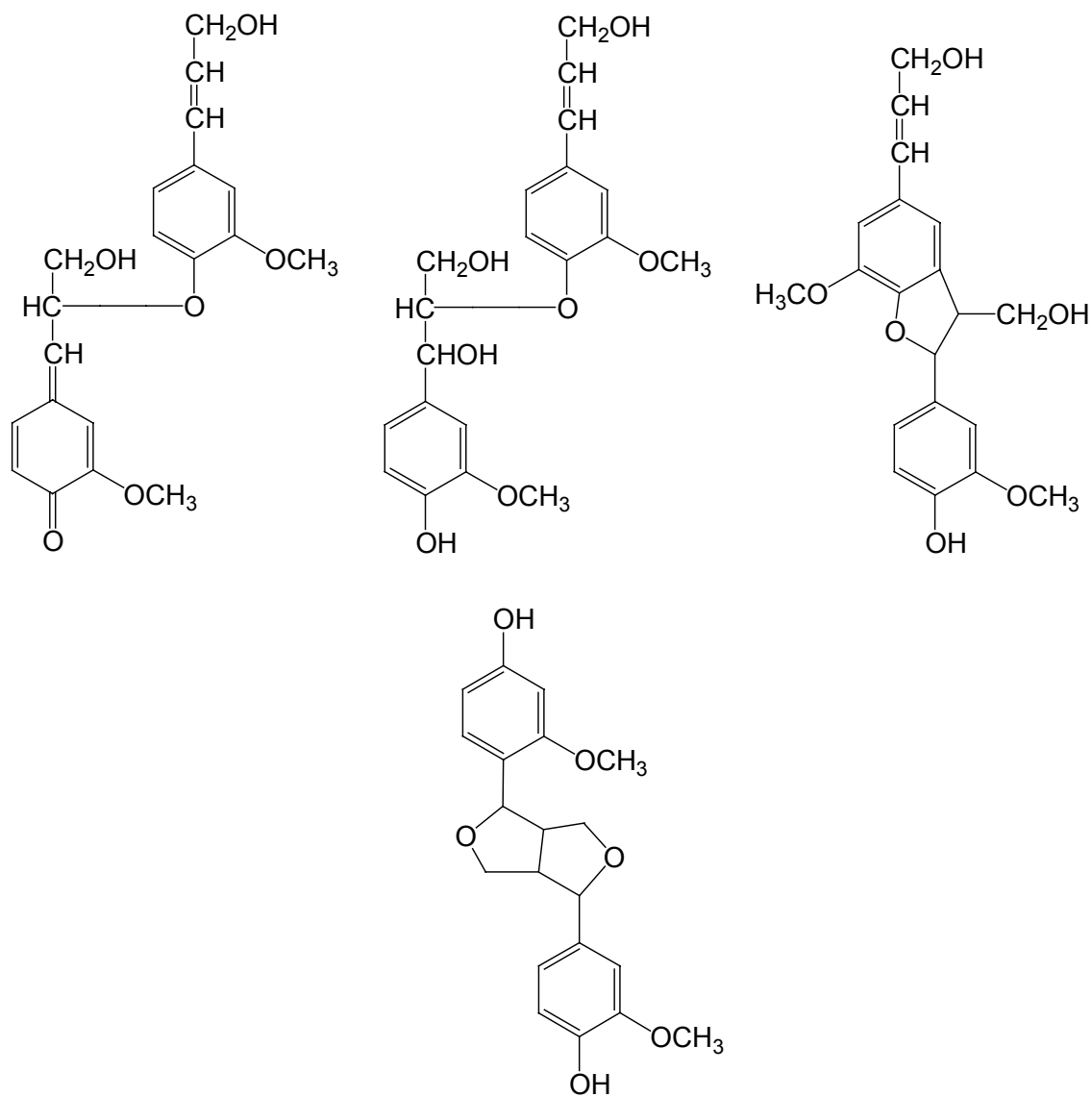


Abbildung 17. Beispiele vom Aufbau der räumlich vernetzten Struktur des Lignins

Ligninbildung

Nachdem die Entstehung der Holzzelle abgeschlossen ist, wird das Lignin enzymatisch aus der Glucose aufgebaut^{16,17}. Über verschiedene Zwischenstufen entstehen verschiedene Phenylpropaneinheiten. Den größten Teil davon hat Coniferylalkohol. Danach wird auf enzymatischem Weg ein Wasserstoffradikal von einem Grundbaustein abgespalten und das entstandene Phenoxyradikal polymerisiert über die mesomeren Grenzstrukturen¹⁸. Lignin belegt etwa 71% der Zwischenzellenfläche. Die häufigste Verknüpfungsart im Lignin ist die Alkyl- β -O-4-Aryl-Ether-Bindung. Auf Grund der

statistisch erfolgenden Polymerisierung kann kein allgemeingültiges Konstitutionschema des Lignins aufgestellt werden.

Das Lignin hat die Aufgabe, die Faser gegen Druck zu schützen. Aus diesem Grund bestehen die Mittellamele zu ca. 75% Lignin¹⁹. Eine hypothetische Struktur von Lignin ist in Abbildung 18 abgebildet.

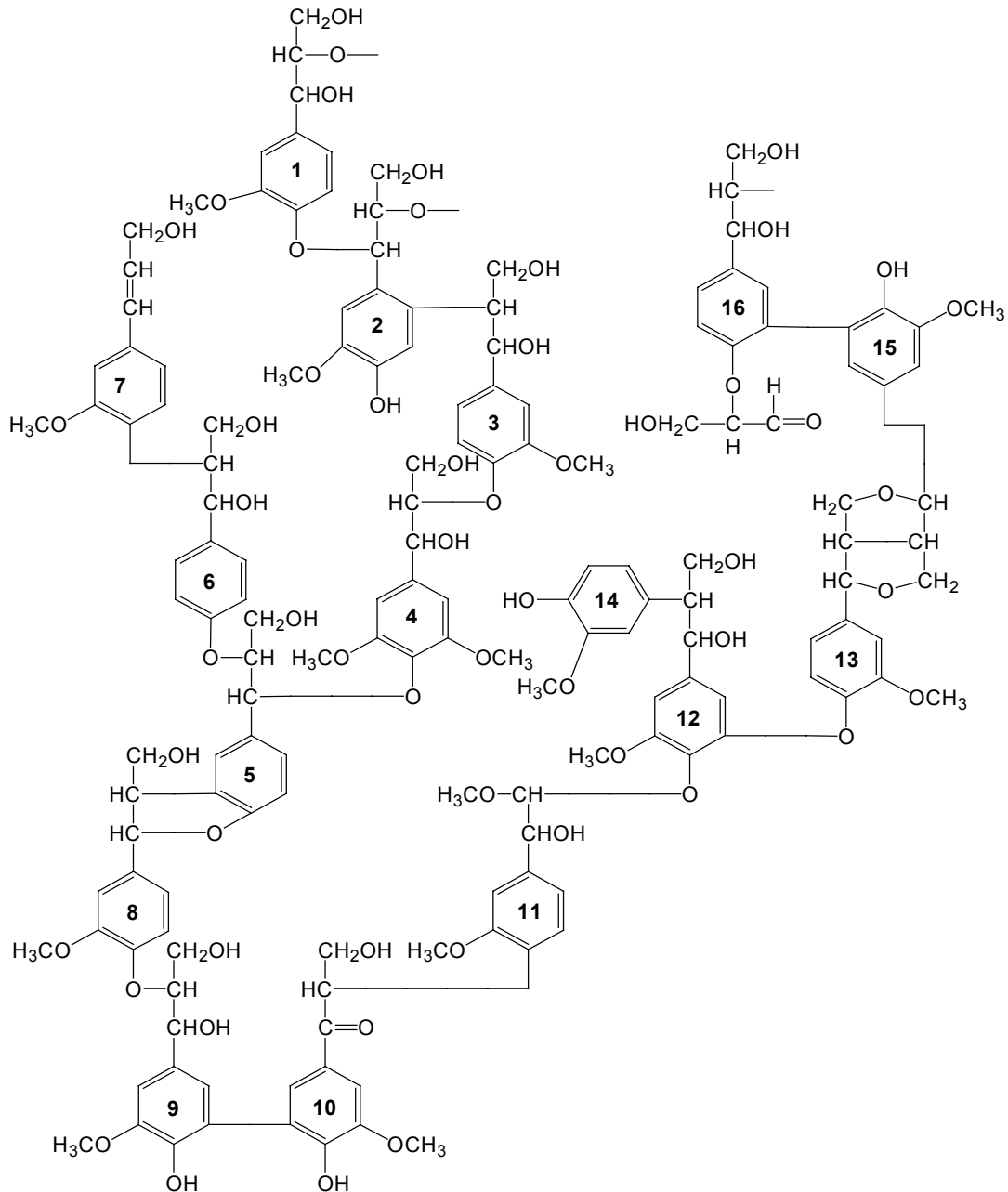


Abbildung 18. Strukturmodell von Nadelholzlignin nach Adler²⁰

Das Strukturmodell beschreibt nur die Art der Bindungen, nicht die eigentliche Struktur. Man erkennt die verschiedene Arten der Verknüpfungen, wobei die Phenoetherbindungen am häufigsten. Daneben kommen noch Ringschluss und direkte Bindungen zwischen den aromatischen Ringen vor.

Zu den wichtigsten chemischen Gruppen des Lignins, gehören: Methoxy- ($-\text{OCH}_3$), Hydroxyl- (Alkohol-, Phenol- Gruppen) und Carbonylgruppen. Lignin ist negativ geladen, hat einen sauren Charakter (Verursacht durch Phenolgruppen) und besitzt die Fähigkeit zur Absorption von alkalischen Farbstoffen. Es übt einen großen Einfluss auf die Farbe, die Fähigkeit zum Ionentausch und die Sorptionseigenschaften der Cellulosefasern aus. Je größer Anteil des Lignins im Holz ist, desto fester und stabiler sind die Fasern.

Nicht eindeutig geklärt ist, ob Lignin chemisch an die anderen Komponenten der Zellwand gebunden, oder isoliert vorliegt. Es wird vermutet, dass Lignin vereinzelt Bindungen (Ester oder Ether) an die Polyosen aufweist.²¹

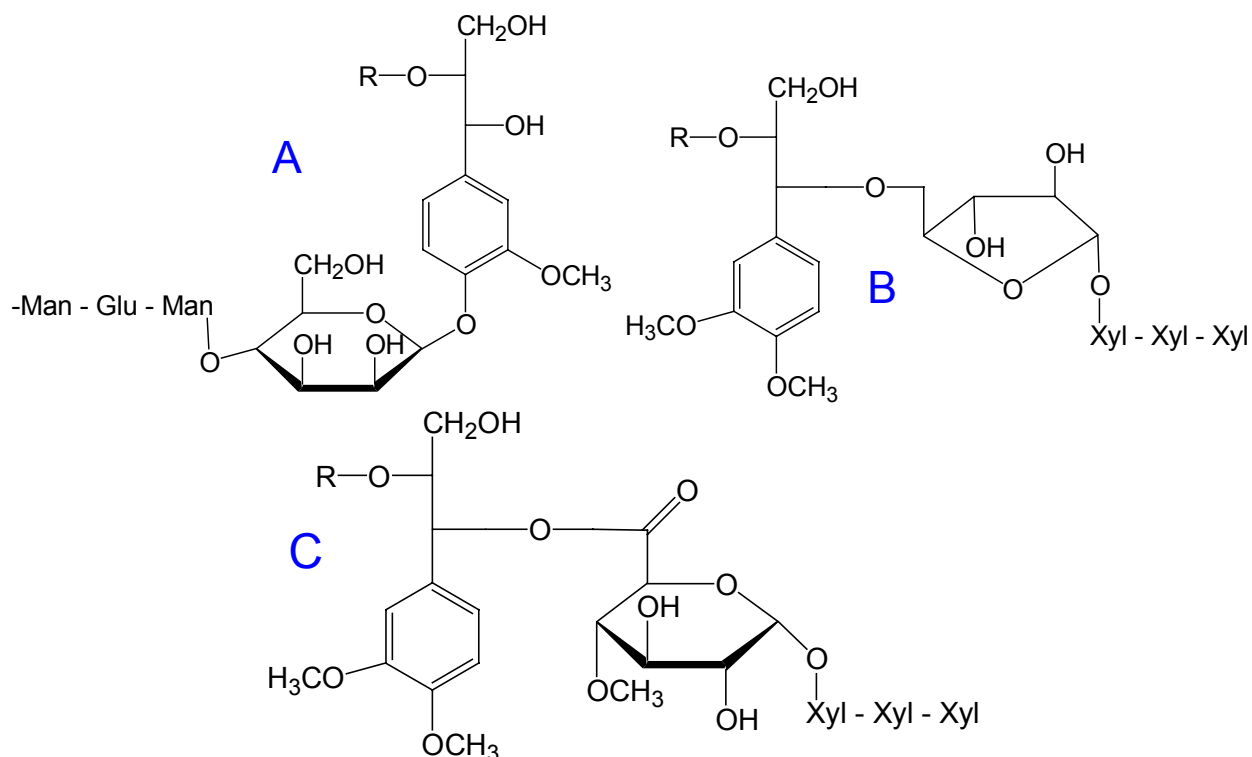


Abbildung 19. Mögliche Bindungstypen zwischen Lignin und Polysacchariden: (von oben) A). Phenyl-glucosidische-Bindung, B). Benzylether-Bindung, C). Benzylester-Bindung

2.1.2.4 Extraktstoffe

Extraktstoffe sind die organischen Verbindungen, die nicht zur Zellenwand gehören. Sie können mit verschiedenen Lösungsmitteln (Ether, Alkohol, Benzol, Wasser) aus dem Holz extrahiert werden. Zu diesen Stoffen gehören: Harze, Wachse, Fette, Öle, Farbstoffe, Pektine, organische Säuren und anorganische Mineralien.

Die größte Bedeutung für die Papierindustrie haben die Harze. Sie bestehen aus den Harzsäuren und der Fettsäure–Glycerin–Estern (Palmitin-, Öl- und Linolsäuren).

Die Anwesenheit von Harzen kann viele Schwierigkeiten bei der Papierproduktion verursachen wie z.B.: Schäumen der Zellstoffmasse, Verstopfung der Filter und Siebe, Flecken auf dem Papier oder Kleben des Papiers beim Walzen.

Der Anteil der Mineralien im Holz liegt zwischen 0,2 - 1%. Sie kommen als Salze der Schwefel- und Kohlensäure vor, mit den Kationen: Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+} . Weitere Elemente sind Na, Mn, P und Cl. Diese Mineralien sind in bestimmten Papiersorten unerwünscht, wie z.B. im Photopapier oder im Filterpapier für quantitative Analytik. Um diese Papiersorte herzustellen, muss man eine Demineralisierung des Zellstoffes durchführen.

Abbildung 20 und Abbildung 21 zeigen ein paar Beispiele von den Extraktstoffen.

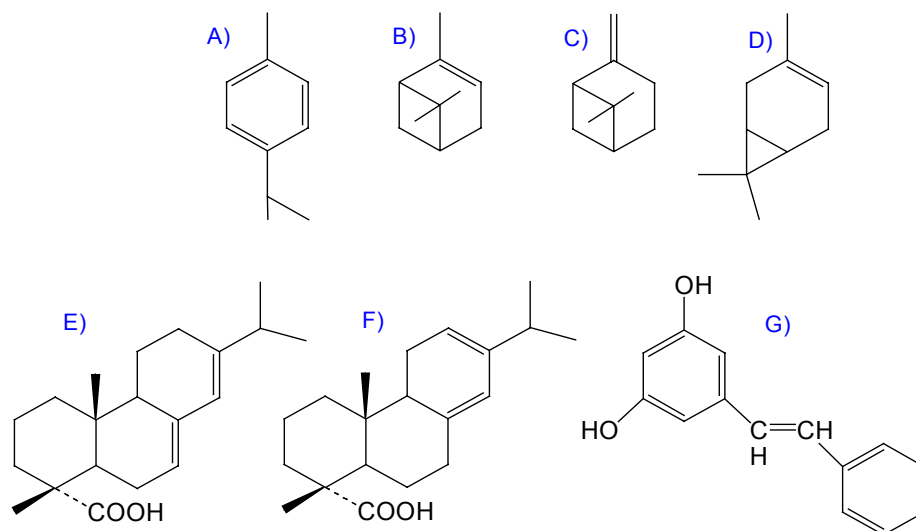


Abbildung 20. Die wichtigsten Extraktstoffe aus den Nadelhölzern: A). *p*-Cymene, B). *p*-Pinene, C). β -Pinene, D). Carene, E). Abietic acid, F). Levopimaric acid), G). Pinosylvin

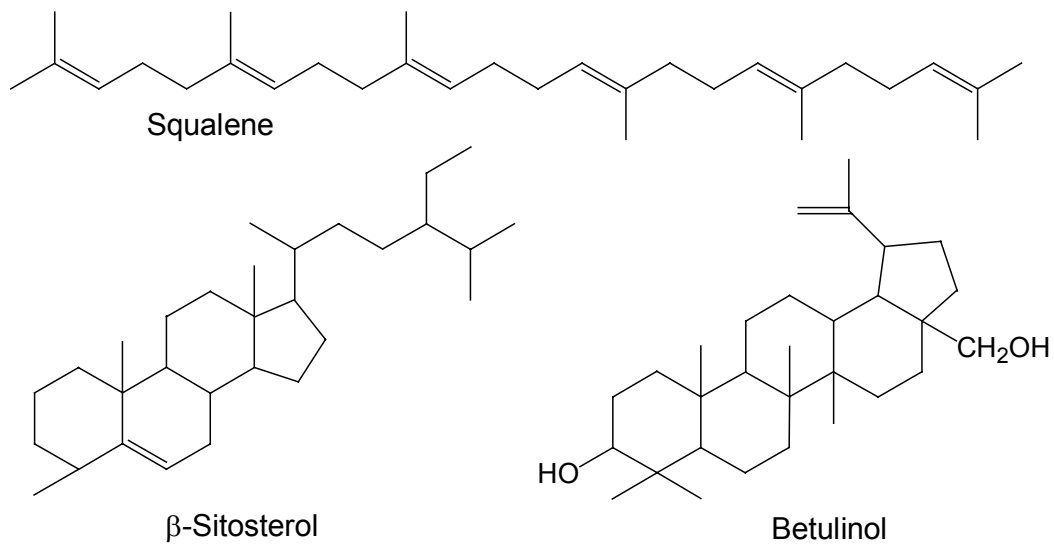


Abbildung 21. Die wichtigsten Extraktstoffe aus Laubhölzern

2.1.3 Morphologische Eigenschaften und chemische Zusammensetzung der Zellwand.

Die Zellwand der Cellulosefaser besteht aus 3 Schichten: Primärwand, Sekundärwand und Tertiärwand. Alle drei Schichten bestehen aus Cellulosefibrillen. Abbildung 22 zeigt ein Beispiel der Struktur der Zellenwand.

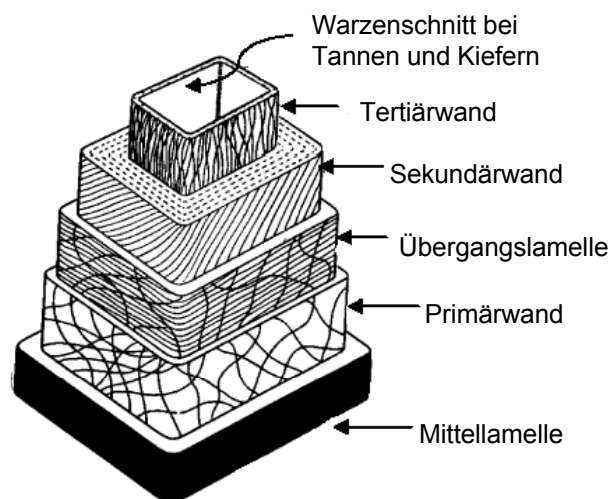


Abbildung 22. Struktur der Zellenwand einer Cellulosefaser²²

Die Primärwand ist eine dünne und elastische Schicht ($0,5 \mu\text{m}$). Die Cellulosefibrillen kommen selten und unregelmäßig vor und überkreuzen sich. Der Hauptbestandteil der Primärwand ist Lignin. Die Sekundärwand ist dicker als die Primärwand und belegt den größten Teil der Zellenwand. Sie besteht aus drei Schichten, die eng und sehr regelmäßig gebaut sind.

Die Sekundärwand wird als Rest des Zellenplasmas bezeichnet. Sie besteht im wesentlichen aus Cellulosemikrofibrillen. Außer Cellulose enthält sie größere Mengen von Xylan und Pektine und ist gegen zahlreiche Chemikalien beständig.

Die Mittellamelle zwischen den Zellen ist kein integraler Bestandteil der Faserzellwand, sondern eine aus 60-70 % Lignin bestehende Außenwand, die die eigentlichen Zellen schützt und die Quellung stark vermindert.

Die Sekundärwand macht etwa 80 Gew.-% der Faser aus. Sie enthält neben Cellulose auch den relativ größten Anteil des Lignins und der Polyosen. Abbildung 23 zeigt ein solches Verteilungsmodell nach Goring und Kerr²³. Einzelne Mikrofibrillen - Blöcke bilden eine unterbrochene Lamellenstruktur. Eine dünne Polyosenschicht bildet den Übergang zwischen diesen Lamellen und der Polyose-Lignin-Matrix, wobei etwa ein Drittel der Polyosen mit den Mikrofibrillen assoziiert und zwei Drittel homogen im Lignin verteilt sind²⁴.

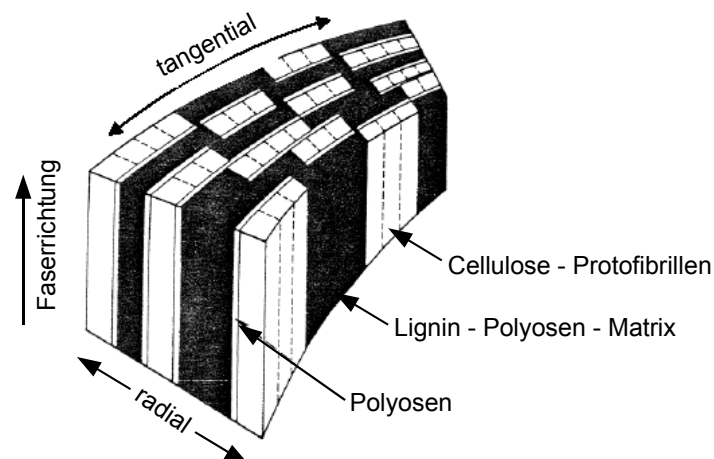


Abbildung 23. Verteilungsmodell für Cellulose, Polyosen und Lignin in der Sekundärwand nach Goring und Kerr¹⁸

Fengel²⁵ verfeinerte das Micellarmodell weiter, indem er postulierte, dass sich je vier mal vier Elementarfibrillen zu größeren Aggregaten zusammenlagern. Die Elementar-

fibrillen werden dabei durch einen Monolayer aus Polyosen getrennt. Vier dieser größeren Aggregate lagern sich nun zu den Mikrofibrillen zusammen, wobei die einzelnen breiten Aggregate durch Multilayer aus Polyosen auseinandergehalten werden. Die ganze Mikrofibrille ist dann in einer Matrix aus Lignin eingebettet. Die Länge der kristallinen Bereiche gibt Fengel mit 300Å an. Innerhalb dieser Dreikomponentenmatrix bilden die Polyosen H-Brücken zur Cellulose aus, wohingegen zum Lignin eine kovalente Bindung existiert²⁶.

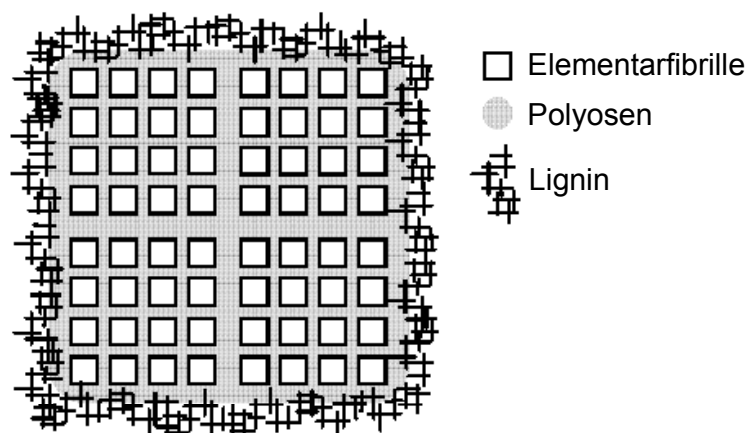


Abbildung 24. Schematische Darstellung der verschiedenen Substanzen in der Sekundärwand (von Fengel)²⁰

Nach Untersuchungen von Salmen²⁷ ist dabei das Xylan mehr mit dem Lignin und das Glucomannan mit der Cellulose assoziiert. Stone und Scallan²⁸ gehen von einem multilamellaren Strukturmodell aus. Es wird angenommen, dass die Zellwand aus mehreren Hundert konzentrischen Lamellen besteht, die durch mit Wasser gefüllten Makrozwischenräumen getrennt sind. Die Größe dieser Zwischenräume variiert von über 100Å zwischen den der äußeren Faseroberfläche am nächsten stehenden Lamellen bis ca. 25Å zwischen den Lamellen nahe dem Lumen. Jede Lamelle besteht dabei aus seitlich verwachsenen Mikrofibrillen.

2.2 Technologie der Zellstoffproduktion

Das technische Verfahren, aus dem Holz die Cellulose zu isolieren, nennt man Aufschluss. Man unterscheidet dabei einen chemischen, den mechanischen und kombinierte Aufschlussverfahren. Allen gemeinsam ist, dass das Holz zerfasert wird und die einzelnen Zellulosefasern voneinander getrennt werden. Je nach Aufschlussverfahren werden dabei größere oder kleinere Mengen Lignin herausgelöst.

Aufschlussverfahren

- *chemischer Aufschluss:*

bei den chemischen Verfahren werden hauptsächlich die nicht cellulosischen Bestandteile aus dem Holz herausgelöst und die Cellulosefasern freigelegt.

- *mechanische Zerfaserung:*

beim Steinschliff werden die entrindeten Stämme an die Mantelfläche eines rotierenden Mühlsteins gepresst, beim Refiner-Schliff werden die Hackschnitzel in einem Aggregat zwischen Riffelscheiben zerfasert.

- *kombinierte Verfahren:*

beim thermo-mechanischen Schliff wird unter Dampf und Hitze das Lignin bevorzugt plastifiziert und teilweise abgebaut, damit die Fasern leichter durch die Scherung freigelegt werden können. Nachteil ist der hohe Energiebedarf. Beim chemo-thermo-mechanischen Verfahren wird zusätzlich Sulfite eingesetzt, wodurch das Lignin hydrophiler und leichter trennbar wird. Nachteilig ist die etwas niedrigere Ausbeute und die hohen Kosten der Chemikalien.

Da bei den verschiedenen Aufschlussverfahren unterschiedliche Ligninanteile in den Fasern verbleiben, wird zwischen Teil- und Vollaufschluss unterschieden.

2.2.1 Chemischer Aufschluss des Holzes

Beim Holzaufschluss geht es nicht nur darum, die nicht - cellulosehaltigen Bestandteile zu entfernen, sondern vor allem die einzelnen Fasern des Xylems völlig freizulegen und zu isolieren. Um das feste Holzmaterial in einem chemischen Prozess (Kochpro-

zess) behandeln zu können, muss es zuerst mechanisch vorbereitet werden. Die Rinde, die bis zu 20% des Stammes ausmachen kann, muss entfernt werden. Sie hat nur einen geringen Fasergehalt (bis 25% bei Laubholz, bis 5% bei Nadelholz) und verbraucht im Kochprozess unnötig Chemikalien. Die üblichen für die Faserstoffgewinnung genutzten Hölzer haben einen Cellulosegehalt von 40 - 50%.

Beim chemischen Aufschluss geht es darum, wirksame Reaktionen am Lignin ablaufen zu lassen, die es löslich machen. Die Reaktionen sollen gleichzeitig die Cellulose möglichst intakt halten. Ob man die Polyosen entfernen möchte, richtet sich nach der Art der Weiterverwendung.

Die verschiedenen Aufschlussverfahren werden nach dem pH-Wert der Kochlauge unterschieden.

2.2.1.1 Alkalischer – Aufschluss

Es gibt zwei alkalische Verfahren: den Soda und den Sulfataufschluss. Die Produkte, die bei diesen Verfahren entstehen werden Soda bzw. Sulfatzellstoff genannt.

Sulfatverfahren

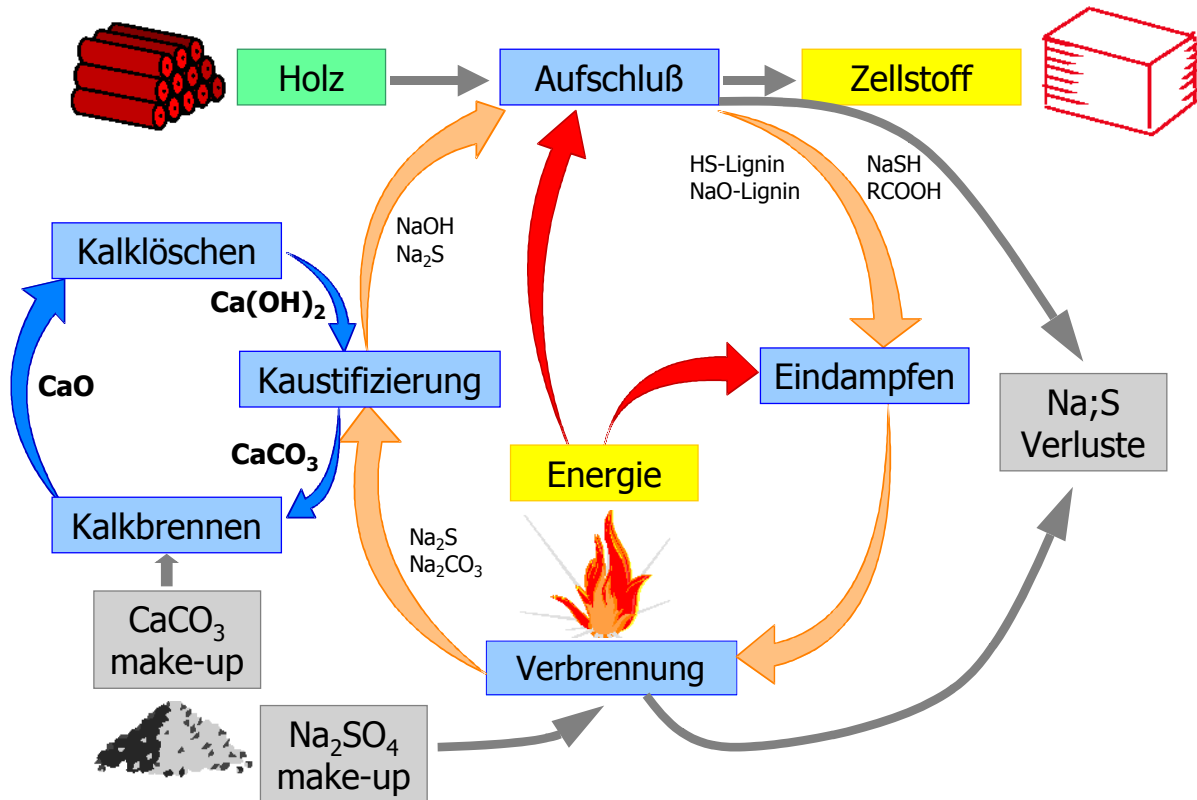


Abbildung 25. Prinzip des kontinuierlichen Sulfatverfahrens

Abbildung 25 zeigt ein allgemeines Schema des Sulfatverfahrens. Zu Beginn der Kochung werden die Holzhackschnitzel vorgedämpft, um die Luft durch Wasser zu verdrängen. Die gleichmäßige Wärme- und Wasserverteilung in den Hackschnitzel hilft später der Lauge sich besser zu verteilen. Das Holz wird anschließend in einer alkalischen Lösung bei konstanter Temperatur (ca. 170 °C) 1 bis 2 Stunden gekocht.

Bei dem Sulfatverfahren besteht die Aufschlusschemikalie hauptsächlich aus Natriumhydroxid (NaOH) und Natriumsulfid (Na₂S). Zusätzlich können sich in den Aufschlusschemikalien auch Natriumcarbonat, Natriumsulfat, Natriumthiosulfat, Natriumchlorid und Natriumsilikat befinden.

Zur Charakterisierung der Kochlauge, auch Weißlauge genannt, werden folgende Begriffe (Tappi –Norm)²⁹ benutzt:

Gesamtalkali: $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{S} + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \frac{1}{2} \text{Na}_2\text{SO}_3$, in Na_2O ausgedrückt

Effektivalkali: $\text{NaOH} + \frac{1}{2} \text{Na}_2\text{S}$, in Na_2O ausgedrückt

Aktivalkali: $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{S}$, in Na_2O ausgedrückt

Sulfidität: das prozentuale Verhältnis von Na_2S zur Menge des Aktivalkalis, in Na_2O ausgedrückt.

$$\text{Sulfidität} = \frac{\text{Na}_2\text{S}}{\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{S}} * 100\%$$

Reduktionsgrad: das prozentuale Verhältnis von Na_2S zur Gesamtmenge von Na_2S , Na_2SO_4 und anderen natrium- und schwefelhaltigen Chemikalien, in Na_2O ausgedrückt.

$$\text{Reduktionsgrad} = \frac{\text{Na}_2\text{S}}{\text{Na}_2\text{S} + \text{Na}_2\text{CO}_3} * 100\%$$

Kaustifizierungsgrad: das prozentuale Verhältnis von NaOH zur Menge des Aktivalkalis, in Na_2O ausgedrückt.

$$\text{Kaustifizierungsgrad} = \frac{\text{NaOH}}{\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{CO}_3} * 100\%$$

Von den oben erwähnten Begriffen sind das Aktiv-, Effektiv-, Gesamtalkali und Sulfidität allgemeine Merkmale der Kochlauge. Der Reduktionsgrad gibt Informationen über Laugenverbrennung wieder; der Kaustifizierungsgrad charakterisiert das Maß der Chemikalienrückgewinnung.

Die Chemikalienrückgewinnung umfasst folgende Schritte:

Verbrennung: Der Prozess wird so geführt, dass ein möglichst hoher Reaktionsgrad erreicht wird. Schwefelverluste werden durch die Zugabe von Na_2SO_4 ausgeglichen, dass ebenfalls zu Na_2S reduziert wird. Neben Na_2S entsteht Na_2CO_3 . Die bei der Verbrennung frei werdende Energie wird für die Stromerzeugung und Erzeugung von Prozessdampf genutzt.

Kaustifizierung: Das Na_2CO_3 wird mit CaO zu NaOH umgesetzt. Das entstehende CaCO_3 wird durch Absetzen und Filtern der nun fertigen Weißlauge entzogen.

Das CaCO_3 wird nach Eintrocknen in einem Kalkofen (zumeist ein ölbefuerter Rohr-
ofen) wieder zu CaO umgesetzt.

Das Sulfatverfahren stellt geringe Anforderungen an die Holzqualität. Neben harzrei-
chen Holzarten können alle Laubholzarten verwertet werden, ein höherer Rindenanteil
ist ebenfalls zulässig. Sein Hauptvorteil liegt in der größeren Festigkeit des Zellstoffs³⁰.
Dagegen weist Sulfatzellstoff eine dunklere Farbe auf, was eine stärkere Bleichung
erfordert.

Beim Sulfatverfahren wird die Aufschlusslauge während der einzelnen Prozessvor-
gänge unterschiedlich bezeichnet. Die aus dem Zellstoff durch Waschen entstandene
Lauge heißt Schwarzlauge, die nach der Verbrennung erhaltene Lösung ist die Grün-
lauge, aus der man nach der Kaustifizierung Weißlauge bekommt.

Sodaufschluss

Das Holz wird zuerst mit Natrium-Hydroxid NaOH imprägniert und bei $160 - 170\text{ }^\circ\text{C}$ 5-6
Stunden lang unter dem sich im Kocher einstellenden Druck gekocht, wobei insgesamt
ca. 10 - 18% NaOH bezogen auf das Rohmaterial eingesetzt werden. Unter diesen
Bedingungen werden die phenolischen OH - Gruppen ionisiert und manche Vernetzun-
gen im Lignin gelöst. Das Sodaverfahren wird heute kaum noch angewandt. Durch
seine Modifizierung wurden viele neue Aufschlussmethoden ausgearbeitet.

2.2.1.2 Saures Sulfitverfahren

Das Lignin wird durch die Reaktion mit der HSO_3^- Gruppe des Calcium-Bisulfit
 $\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$ herausgelöst. Statt des Calcium-Bisulfits können auch Sulfite von löslichen
Basen wie $\text{Mg}(\text{OH})_2$, NaOH , oder NH_4OH , eingesetzt werden.

Im klassischen Calcium-Bisulfit-Verfahren werden die Hackschnitzel in kontinuierlich
bzw. diskontinuierlich arbeitenden Kochern aufgeschlossen. Die Ausbeute beträgt bei
Papierzellstoff 45 - 50% und bei Kunstfaserzellstoff 40%.

Calciumhydroxid ist die billigste Base. Eine Rückgewinnung der Aufschlusschemika-
lien ist leider nicht möglich, daher liegt hier eine problematische Ablaugenverwertung
und Belastung des Wasserhaushaltes vor. Wegen der im sauren Bereich auftretenden
Kondensation zwischen den phenolischen Holzbestandteilen und dem Lignin sind mit
Calcium als Base kernstoffreiche Hölzer, wie z.B. Kiefer, nicht aufschließbar. Durch

Verwendung anderer Kationen Mg^+ , Na^+ , NH_4^+ und der Einteilung des Aufschlussprozesses in mehrere Kochphasen, lassen sich unterschiedliche Holzeigenschaften, Ausbeute und die Qualität des Zellstoffes sowie die Umweltbelastungen besser steuern. Nach dem Sulfitverfahren können nur harz- und kieselensäurearme Hölzer aufgeschlossen werden.

Das klassische Calcium–Bisulfit–Verfahren ist insbesondere in Deutschland durch das Magnesium–Bisulfit–Verfahren verdrängt worden. In diesem Verfahren kann die Wiedergewinnung der Aufschlusschemikalien erfolgen und die Umweltbelastung (Wasser, Luft) minimiert werden. Dies ist ein Grund, weshalb der überwiegende Anteil des in Deutschland erzeugten Zellstoffs nach dem Sulfitverfahren gewonnen wird. Die Einschränkung auf wenige Holzsorten bleibt jedoch bestehen.

Sulfitzellstoffe finden bei Druck- und Schreibpapieren und besonders bei dichten, transparenten Papieren, wie Pergamin und Pergamentersatz, Verwendung.

Nachstehende Tabelle 4 zeigt Vor- und Nachteile der Sulfit und Sulfatverfahrens.

Verfahren	Vorteile	Nachteile
Sulfitverfahren	sehr große Prozessflexibilität	harzreiche Hölzer sind schlecht aufzuschließen
	hohe Ausbeute bei Nadelhölzern	empfindlich gegen Rinde, Ast- und Kernholz
	keine stärkere Geruchsbelästigung	niedrigere Ausbeuten bei Laubhölzern
	gute bleichbare Zellstoffe	schlechte Festigkeiten
Sulfatverfahren	keine Beschränkung in der Holzsorte	H_2S und Mercaptane (störende Emissionen)
	hohe Festigkeiten	niedrigere Ausbeuten bei Nadelhölzern
	geringe Extraktstoffanteile im Zellstoff	niedrigere Weißgrade
	kurze Aufschlusszeiten	benötigt intensive Bleiche (zumeist mit Chlorverbindungen)

Tabelle 4. Vor- und Nachteile der konventionellen Zellstoffherstellungsverfahren

2.2.1.3 Andere alternative Verfahren

ASAM Verfahren

Auf der Basis der weitgehend konventionellen Aufschlusstechnologie werden als Aufschlusschemikalien Natriumsulfit und Natriumkarbonat und/oder Natronlauge verwendet. Die Ausbeute entspricht der des Sulfitverfahrens. ASAM-Zellstoffe sind chlorfrei bleichbar. Daher liegt eine abwasserneutrale Zellstofferzeugung vor. Die Durchreißfestigkeit kommt der des Sulfatzellstoffs gleich. Bei den Reißlängen liegt ASAM-Zellstoff noch vor Sulfat- und Sulfitzellstoff. Rohstoffbasis sind alle heimischen Holzarten.

MD – ORGANOSOLV – Verfahren

Das MD-Verfahren arbeitet in zwei Stufen. In einer ersten Stufe erfolgt der Aufschluss der Holzschnitzel mit einer Methanol-Wasser-Mischung (ca. 60% Methanol) bei 195°C, in einer zweiten Stufe wird mit niedrigerem Methanolgehalt (30-40%) aufgeschlossen. Zugesetzt werden je nach Holzart ca. 15% Natronlauge und 0,2% Anthrachinon pro Tonne Holz. Durch Destillation werden Methanol und Alkali zurückgewonnen und Lignin abgetrennt. Nachteil ist hier der sehr hohe Energiebedarf und die schwierige Trennung von Natronlauge und Lignin. Ausbeute und Festigkeitswerte entsprechen dem des Sulfat-Verfahrens.

ACETOSOLV – Verfahren

Die Holzartenauswahl entspricht der des Sulfat-Verfahrens. Der Aufschluss erfolgt bei 110°C durch eine Kochsäure die 93% Essigsäure und ca. 0,13% Salzsäure in H₂O enthält. Dadurch werden ca. 50% an ungebleichtem Zellstoff sowie Zucker mit Lignin in chemisch reiner Form gewonnen. Die Bleichung erfolgt mit Ozon und Wasserstoffperoxid, bei ca. 70°C.

2.2.2 Reaktionsmechanismen der Aufschlussverfahren

2.2.2.1 Delignifizierung

Die Reaktionen von Lignin sind komplex und nicht ganz erforscht. Nach Larocque und Mass³¹ verläuft die Delignifizierung in drei Stufen. In der ersten Stufe wird die Lauge an der Lignin–Flüssigkeit–Grenzfläche durch die sauren Gruppen des Lignins absorbiert. In der zweiten Stufe entstehen Lignin – Alkali Bindungen und in der dritten werden die Kohlenhydrat–Lignin–Alkali Bindungen hydrolytisch gespalten und gelöst. Tabelle 5 zeigt die wichtigsten Reaktionstypen der Lignin- und Kohlenhydraten während der drei Phasen des Aufschlusses.

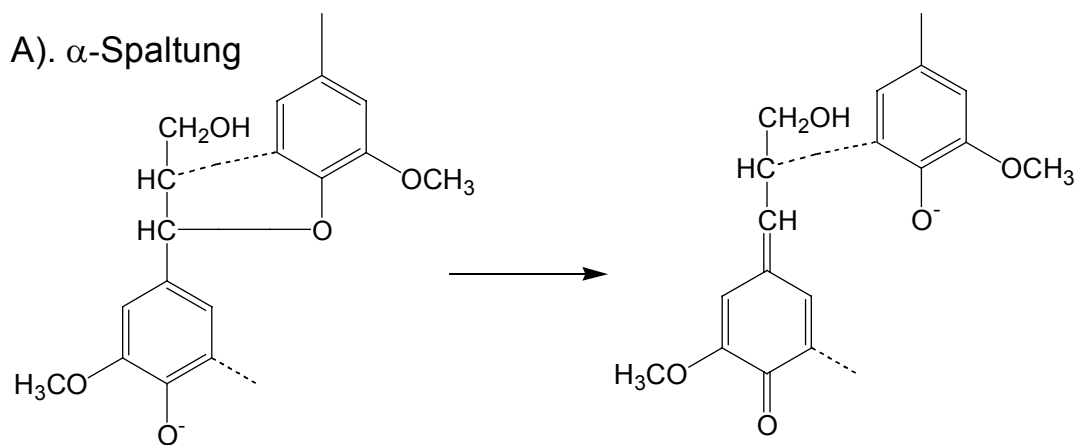
Phase des Aufschlusses	Reaktionen am Lignin	Reaktionen am Kohlenhydraten	Reaktionstyp
Initial	Spaltung von α -arylether Bindungen in Phenoleinheiten	Peeling und Stopping Reaktionen	Vinyloge b-Eliminierung
	Spaltung von β -arylether Bindungen in Phenoleinheiten Kondensationsreaktionen		Intramolekulare nucleophile Substitution Additions-Eliminierungsreaktion
Bulk	Spaltung von β -arylether Bindungen in nicht Phenoleinheiten	Alkalische Hydrolyse der glykosidischen Bindungen	Intramolekulare nucleophile Substitution
	Spaltung von α -arylether Bindungen in Phenoleinheiten	Peeling und Stopping Reaktionen	Vinyloge b-Eliminierung
	Spaltung von β -arylether Bindungen in Phenoleinheiten Kondensationsreaktionen		Intramolekulare nucleophile Substitution Additions-Eliminierungsreaktion
	Spaltung von C-C Bindungen	Spaltung von C-C Bindungen	Aldol Reaktion
Residual	Kondensationsreaktionen	Spaltung von C-C Bindungen	Aldol Reaktion
	Spaltung von C-C Bindungen		Additions-Eliminierungsreaktion

Tabelle 5. Wichtige Reaktionsmechanismen von Lignin und Kohlenhydraten während des Sulfataufschlusses nach Gierer³²

Im basischen Medium des Alkaliaufschlusses verläuft die Spaltungsreaktion am Lignin wesentlich schneller und effektiver in Anwesenheit von Sulfidionen, (stark nukleophil), als im sauren Medium des Sulfit – Aufschlusses. Während im sauren Milieu fast ausschließlich α -Ether gespalten werden, können beim Sulfataufschluss auch β -Ether gespalten werden (siehe Abbildung 26)

Nach der Hägglund Theorie³³ bindet das Lignin in Anwesenheit von Natriumsulfid als feste Phase Schwefel. Das so entstandene Thiolignin wird durch die Natronlauge weiter aufgelöst. Der Schwefel wird dabei freigesetzt (Abbildung 26).

Die Phenylpropyleinheiten mit freien phenolischen OH- Gruppen werden durch die OH⁻ - Ionen am stärksten angegriffen. Es bildet sich ein Phenolat-Ion, das sich zum Chinonmethid umlagert unter Eliminierung einer Phenylpropyleinheit am α -C Atom und nachfolgender Addition eines Hydrogensulfid-Ions. Durch Ringschluss des Schwefelatoms zum β -C-Atom kommt es aufgrund der höheren Nucleophile zur Spaltung der β -O-4-Aryletherbindung und damit zur Abspaltung einer Lignineinheit.³⁴



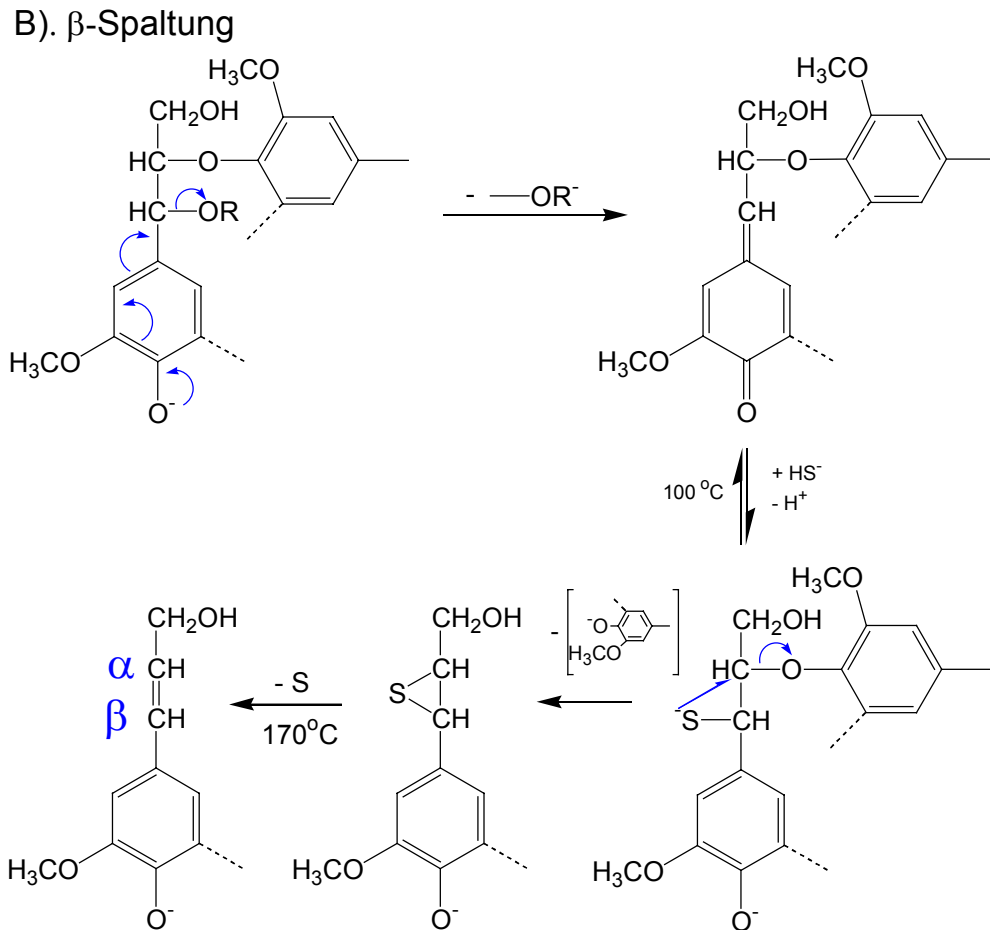


Abbildung 26. Spaltung des Lignins im Sulfataufschluss

Die Methylgruppen werden unter Bildung von Methylmercaptan (CH_3SH) abgespalten. Diese Reaktion ist allerdings unerwünscht, weil sie auch zur Bildung der sehr intensiv nach Schwefelwasserstoff riechenden Verbindungen Dimethylsulfid (CH_3SCH_3) und Dimethyldisulfid (CH_3SSCH_3) führen kann.

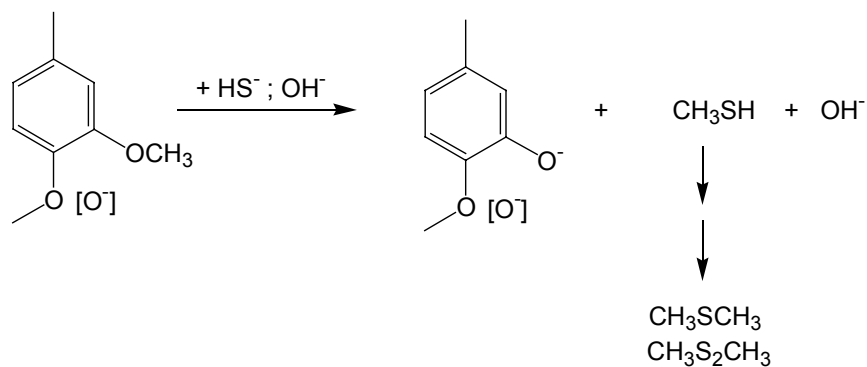


Abbildung 27. Abspaltung von Methylgruppen

Sowohl die Mercaptane als auch die Sulfide sind für den unangenehmen Geruch verantwortlich, der sich häufig um Sulfatzellstofffabriken verbreitet.

Zur Nebenreaktionen des Lignins gehören z.B. oben gezeigte Abspaltung der Methylgruppen, die Spaltung zwischen von C–C Bindungen, Redoxreaktionen und Kondensationen des Lignins bzw. der Ligninabbauprodukte (Abbildung 28, Abbildung 29).

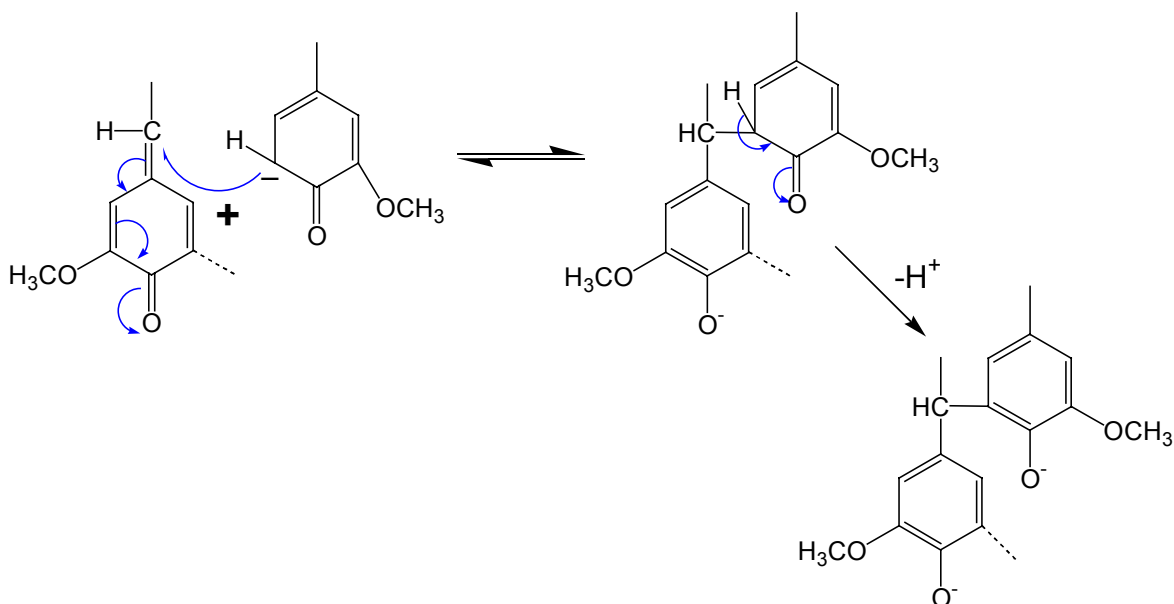


Abbildung 28. Primäre Kondensationsreaktion

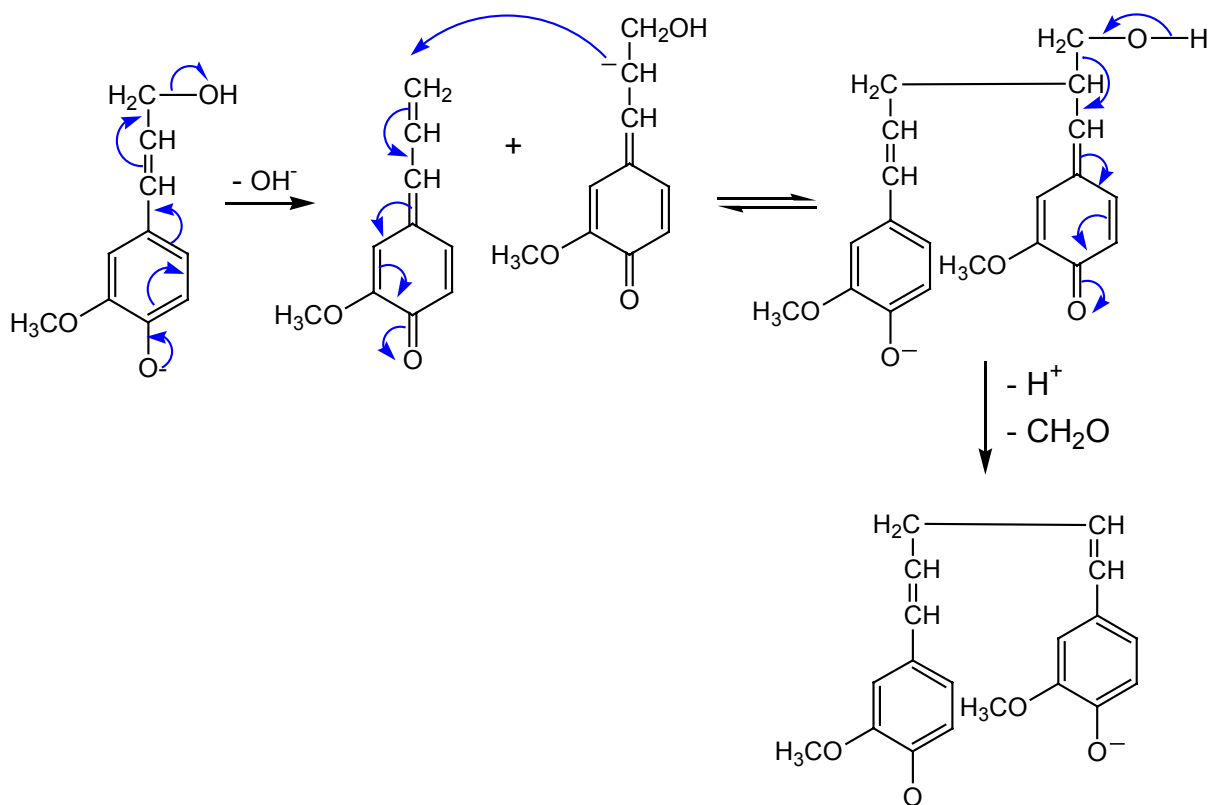


Abbildung 29. Sekundäre Kondensationsreaktion

Der Unterschied zwischen den primären und sekundären Kondensationen ist, dass bei der primären Kondensation das Endprodukt (Chinonmethid) aus Produkten der α -Spaltung des Lignins besteht (Abbildung 25a). Die sekundären Kondensationen betreffen die Chinomethide, die aus phenolischen Strukturen gebaut sind, welche bei der β -Spaltung des Lignins (Abbildung 25b) entstanden sind.

2.2.2.2 Cellulose – und Hemicellulosen – Abbau

Die Polyosen sind insbesondere in Alkalien leichter löslich und gehen daher von Anfang an zu einem höheren Anteil in Lösung. Die Löslichkeit ist vor allem auf die Bildung von den Carbonsäuresalzen zurückzuführen. Durch die Entstehung der Säure sinkt im Verlauf des Aufschlusses der pH-Wert, so dass die Löslichkeit der Polyosen schlechter wird und sich sogar schon gelöste Moleküle wieder auf den Fasern niederschlagen können (Repräzipitation). Durch Repräzipitation von Polyosen enthalten Sulfatzellstoffe mehr Polyosen, insbesondere an der Faser Oberfläche.

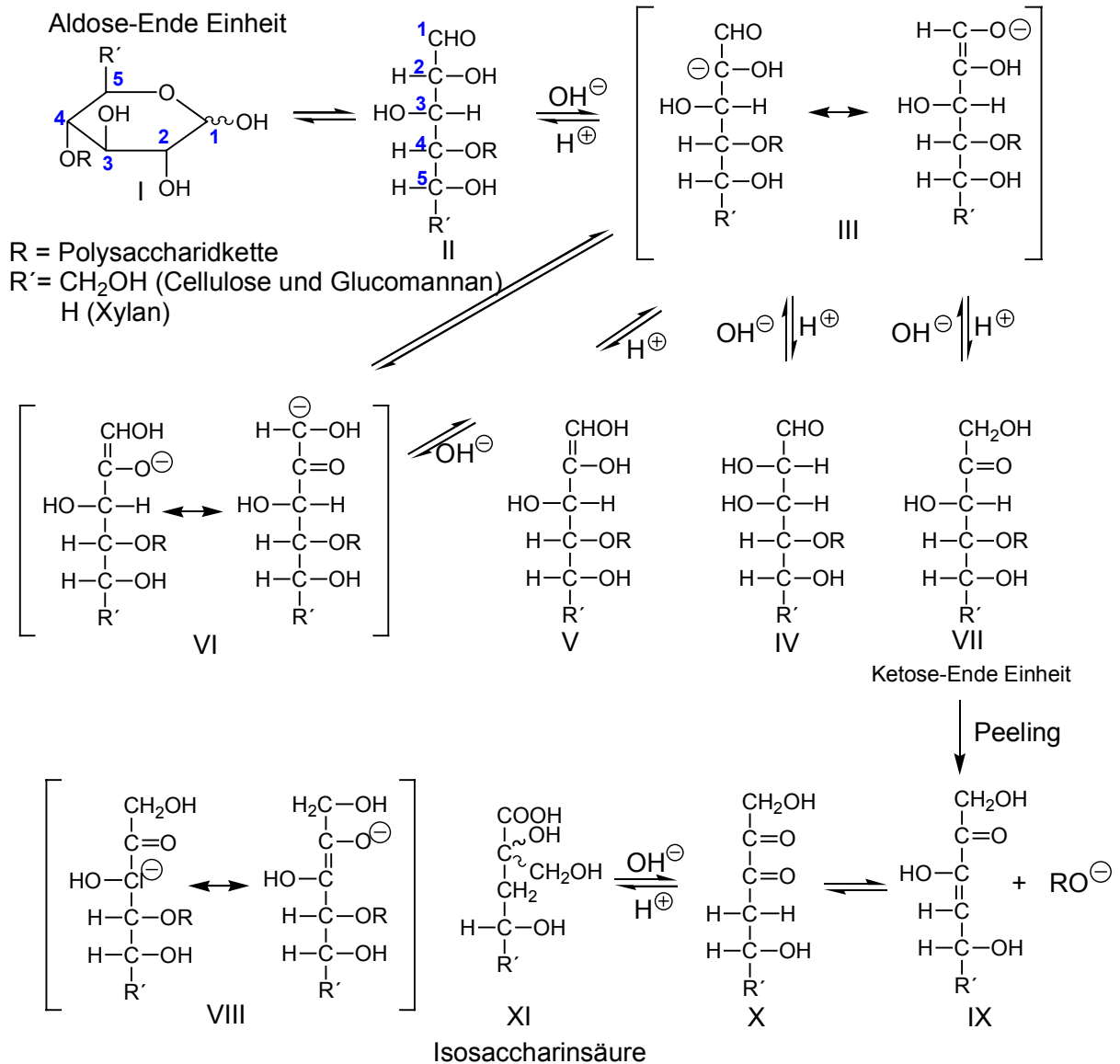


Abbildung 31. Chemischer Verlauf des Kohlenhydrateabbaus³⁶

2.2.3 Einfluss der Kochparameter auf den Aufschluss- und Prozessoptimierung

Es gibt drei Kategorien von Prozessparametern, die den Zellstoffaufschluss beeinflussen können. Das sind: die Holzsorte, die Zusammensetzung der Chemikalien und die Kochparameter wie Temperatur und Zeit.

2.2.3.1 Holz

Wie schon im Kapitel 2.2.3.1 beschrieben haben die Holzsorte und die Qualität der Hackschnitzel einen wesentlichen Einfluss auf Ausbeute und Qualität des entstehen-

den Zellstoffes. Je nachdem welche Holz Mischung verwendet wird erhält man Zellstoffe mit unterschiedlichen Eigenschaften. Die Hackschnitzel sollen so geschnitten werden, dass möglichst nur eine geringe Faserbeschädigung entsteht und die Kochlauge leicht in die Hackschnitzel eindringen kann. Beim Sulfitprozess verläuft die Penetration in Längsrichtung der Fasern, daher ist hier die Länge der Chips besonders wichtig. Im Sulfatprozess dringt die Kochflüssigkeit quer über die Fasern, ein wodurch die Dicke der wichtigste Parameter wird.

Abbildung 32 zeigt ein Beispiel von richtig geschnittenen Hackschnitzel.



Abbildung 32. Hackschnitzel (Pinie)

Auswahl des Holzes

Nicht alle Holzarten sind für die Papierherstellung geeignet, was mit den Unterschieden im Aufbau und der chemischen Zusammensetzung zusammenhängt. So sind z.B. tropische Harthölzer für die Papierherstellung nicht geeignet. Nadelholz wird bevorzugt, weil die Fasern länger sind als z.B. beim Laubholz. Längere Fasern bilden auf der Papiermaschine ein festeres Netzwerk und damit ein festeres Papier.

Holzsorten

Fichte: Fichtenholz wird für die Herstellung von Papier wegen der günstigen Faserlänge und des geringen Harzgehalts bevorzugt. Für die Papierindustrie kommt in der Regel Durchforstungsholz mit einem Alter von 15-30 Jahren zum Einsatz.

Kiefer: Die Eigenschaften sind ähnlich wie bei der Fichte, allerdings verursacht der höhere Harzgehalt beim mechanischen Aufschluss erhebliche Probleme. Deshalb verwendet man jüngere Bäume (bis 15 Jahre), da sie einen geringeren Harzgehalt aufweisen.

Buche: Die Buchenfaser hat eine sehr dicke Wand und ein kleines Lumen. Dadurch ist sie für Papiere, bei denen ein höheres Volumen gefragt ist, besonders geeignet.

Pappel: Die Pappel ist ein schnell wachsender Baum und wurde zum Teil gezielt für den Einsatz in der Papierindustrie angepflanzt.

Eucalyptus: Eucalyptus ist als Rohstoff für Zellstoff stark im Kommen. Die Eucalyptusfaser führt zu einem Papier mit sehr hohem Volumen und guter Porosität. Daher wird Eucalyptuszellstoff für Tissue und in voluminösen Druckpapieren, z.T. auch in Milchbecherkartons, eingesetzt.

2.2.3.2 Die Zusammensetzung der Weißlauge

Die wichtigsten Merkmale der Aufschlusschemikalien wurden schon im Kapitel 2.2.1.1 teilweise beschrieben. Die aktiven Komponenten der Kochflüssigkeit (Weißlauge) die den Aufschluss ermöglichen, sind Natriumhydroxid (NaOH) und Natriumsulfid (Na_2S). Die Delignifizierung von Holz ist auch mit NaOH allein möglich, es besteht dann aber die Gefahr eines erhöhten Cellulosenabbaus. In Anwesenheit von Na_2S wird das Lignin schneller gelöst und darüber hinaus werden die Kohlenhydrate gegen den hydrolytischen Angriff des Alkalis besser geschützt (Stop der Peeling-Reaktion). Damit werden die Ausbeute und die Festigkeitseigenschaften der Zellstoffe erhöht.

Der optimale Sulfiditätsfaktor ist abhängig von der Holzsorte, der Alkalimenge, der Temperatur der Kochung und den gewünschten Eigenschaften. Die übliche Sulfidität beträgt 15 bis 35%. Im Allgemeinen ist die erforderliche Sulfidität für Hartholz niedriger als für Weichholz³⁷.

Der normale Alkalianteil beim Sulfatprozess liegt zwischen 10 und 16% Na_2O bezogen auf trockenes Holz. Um die Kochzeit ein wenig zu verringern, wird ca. 10% Lauge zusätzlich zugegeben³⁸. Eine weitere Erhöhung des Alkalianteiles ist unerwünscht, da dadurch die Cellulose und Hemicellulosen stärker abgebaut werden und damit die Ausbeute deutlich absinkt³⁹.

Transport- und Reaktionsschritte beim Sulfataufschluss

Die Beschreibung des Sulfataufschlusses ist durch die heterogene Natur des Systems sehr kompliziert, deshalb ist der Prozess in folgende Schritte aufgeteilt:

1. Transport der Ionen von der Kochlauge zur Außenfläche des Hackschnittzels
2. Diffusion der Ionen ins Innere des Hackschnittzels
3. Chemische Reaktionen zwischen den Ionen und Holzkomponenten
4. Diffusion der Reaktionsprodukte zur Außenfläche
5. Transport der Reaktionsprodukte zur Kochlauge (Abbildung 33)

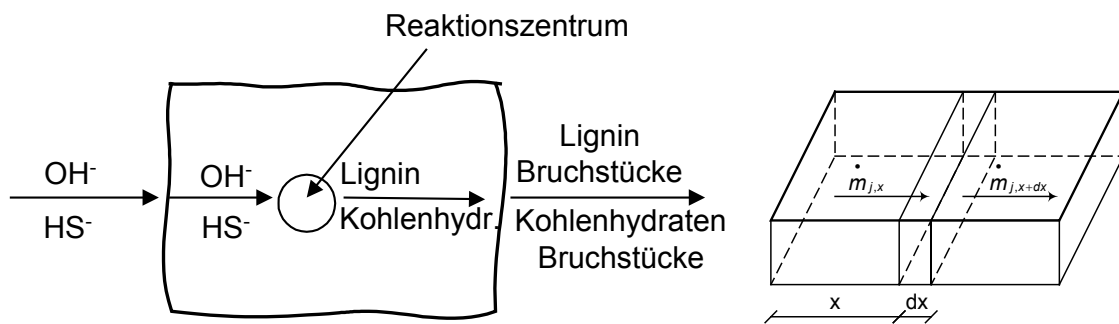


Abbildung 33. Stofftransport im Hackschnittzel^{40, 41}

Der Transport der OH^- - und HS^- - Ionen erfolgt durch Diffusion in die Makroporen. Die ein- und austretenden Massenströme können mit dem Fick'schen Gesetz beschrieben werden (Gleichung [1]).

$$\dot{m}_{\text{OH}^-(\text{HS}^-),x} = -D_{\text{OH}^-(\text{HS}^-)} * A * \frac{\delta C_{\text{OH}^-(\text{HS}^-)}}{\delta x}$$

$$\dot{m}_{\text{OH}^-(\text{HS}^-),x+dx} = \dot{m}_{\text{OH}^-(\text{HS}^-),x} + \frac{\delta}{\delta x} \left(-D_{\text{OH}^-(\text{HS}^-)} * A * \frac{\delta C_{\text{OH}^-(\text{HS}^-)}}{\delta x} \right) dx$$

Gleichung [1]

- $\dot{m}_{\text{OH}^-(\text{HS}^-),x}$ = Massenstrom der Komponente OH^- , und HS^- beim Eintritt
- $\dot{m}_{\text{OH}^-(\text{HS}^-),x+dx}$ = Massenstrom der Komponente OH^- , und HS^- beim Austritt
- $D_{\text{OH}^-(\text{HS}^-)}$ = Diffusionskoeffizienten
- A = Die Querschnittsfläche der Makroporen
- $C_{\text{OH}^-(\text{HS}^-)}$ = Konzentrationen von OH^- und SH^- an der Stelle x

Die Diffusionskoeffizienten $D_{\text{OH}^-(\text{HS}^-)}$ sind vom Aufschlussgrad abhängig.

Die gesamte Reaktionsgeschwindigkeit wird durch den langsamsten der fünf Prozessschritte bestimmt. Unter normalen Bedingungen sind die Transportschritte 1 und 5 unbedeutend, aber die Diffusion (Schritte 2 und 4) spielen eine wichtige Rolle wenn die effektive Dicke der Holzschnitzel weniger als 3 mm ist. Bei höheren Temperaturen, wenn die Delignifizierung schneller verläuft, ist die Holzschnitzelgröße weniger bedeutend⁴².

2.2.3.3 Temperatur und Kochungsdauer

Die herausgelöste Menge an Lignin ist stark von der Temperatur abhängig. Zum Beispiel kann eine Temperaturerhöhung um 10°C die herausgelöste Menge verdoppeln⁴³. Die Kochzeit hängt von der verwendeten Chemikalienmenge, der erwarteten Qualität des herzustellenden Zellstoffes, der Größe und Form des Kochers und der Zirkulation des Kochers ab. Kochzeiten je nach Gegebenheiten sind zwischen 0,5 und 8 Stunden erforderlich⁴⁴.

Vroom⁴⁵ (1957) fasste die beiden Kochparameter Zeit und Temperatur zu einer einzigen Variable zusammen, dem sogenannten H-Faktor.

Mit der Annahme, dass die Geschwindigkeitskonstante k von der Delignifizierung und der Temperatur nach der Arrheniusgleichung abhängt

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT},$$

Gleichung [2]

ergibt sich für eine Temperatur T gleich 373K folgende Gleichung:

$$\ln k_{100} = \ln A - \left(\frac{E_a}{373 R} \right),$$

Gleichung [3]

R ist die Gaskonstante (=8,314 J/mol K), E_a : Aktivierungsenergie.

Aus der Gleichung [3] minus Gleichung [2] ergibt sich für jede beliebige Temperatur T :

$$\ln \left(\frac{k}{k_{100}} \right) = - \left(\left(\frac{E_a}{RT} \right) + \frac{E_a}{373 R} \right) = \ln(k_r), \text{ (bezogen auf } 373\text{K} \approx k_r=1)$$

Gleichung [4]

wobei k_r die relative Geschwindigkeitskonstante genannt wird. Für $E_a = 134$ kJ/mol ergibt sich:

$$k_r = e^{\left(\frac{43,2-16,113}{T}\right)}$$

Gleichung [5]

Aus der Gleichung [2] erhält man:

$$k = A e^{\left(\frac{-16,113}{T}\right)} = p \cdot k_r$$

Gleichung [6]

$$\text{wobei } p = \frac{A}{e^{43,2}} \text{ ist.}$$

Daraus folgt:

$$\int k dt = p \int k_r dt$$

Gleichung [7]

Vroom bestimmte den H-Faktor gemäß:

$$H = \int k_r dt$$

Gleichung [8]

Damit ist:

$$k_r = e^{\left(\frac{-16,113}{T}\right)},$$

Gleichung [9]

wobei T als zeitabhängig zu betrachten ist.

Der H-Faktor wird berechnet nach:

$$H = \int_{t_0}^{t_{end}} e^{\frac{-16,113}{T(t)}} dt$$

Gleichung [10]

Die Integration erfolgt von dem Zeitpunkt des Beginn der Kochung t_0 bis zum Ende der Kochung t_{end} . In der Regel wird die Integration numerisch durchgeführt, wobei der zeitliche Verlauf der Temperatur z.B. durch Messungen bekannt sein muss⁴⁶. Umgekehrt kann mit dem H-Faktor und der Festlegung des Endprofils ein Temperatur-Zeit-Verlauf für die Kochung festgelegt werden (Abbildung 34).

Daraus ergibt sich, dass ein bestimmter H-Faktor entweder eine lange Kochzeit mit einer niedrigeren Kochtemperatur oder eine kürzere Kochzeit bei einer höheren Temperatur bedeutet. So bedeutet ein hoher H-Faktor entweder eine lange Kochzeit oder

eine hohe Temperatur und umgekehrt, ein niedriger H-Faktor bedeutet entweder eine kurze Kochzeit oder eine niedrige Temperatur.

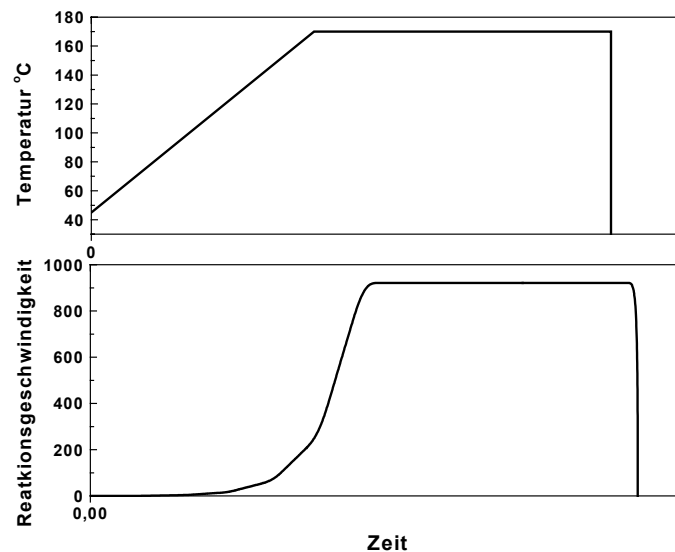


Abbildung 34. Abhängigkeit der Temperatur bzw. Reaktionsgeschwindigkeit von Zeit der Kochung

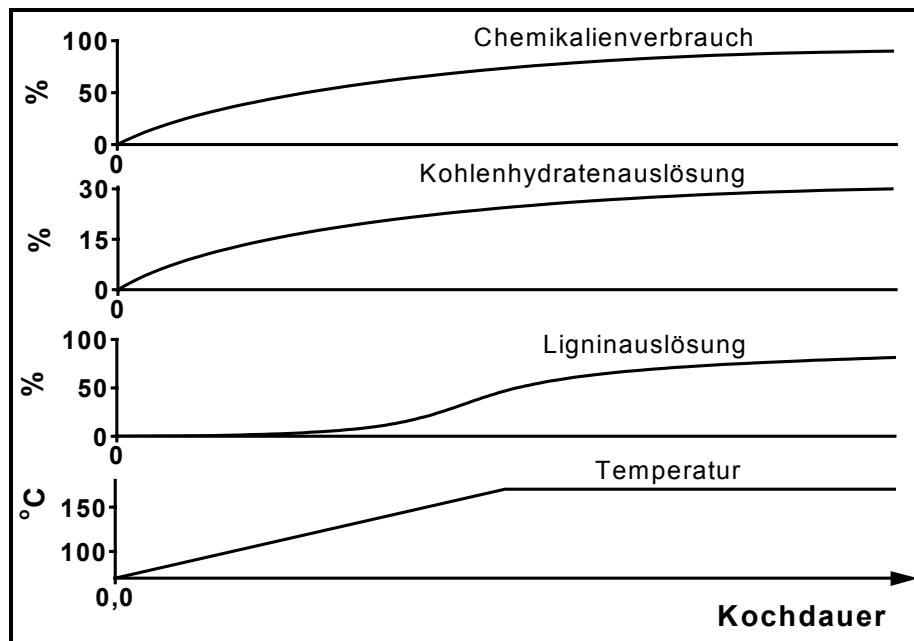


Abbildung 35. Verlauf eines Kraft-Prozesses

Ein Vorteil des Sulfat - Prozesses ist die relative Schonung der Hemicellulosen, die nach anfänglicher Hydrolyse durch Nebenreaktionen stabilisiert werden. Bei der hohen

Reaktionstemperatur nach der Aufwärmphase ist der Anstieg der Kohlenhydrateauflösung geringer, dafür schreitet die Delignifizierung schnell voran (Abbildung 35).

2.2.3.4 Kinetische Modellierung des Sulfataufschlusses

Das Hauptziel eines Modells für den Sulfatprozesses ist die Verbesserung der Prozesssteuerung zur Erhöhung der Ausbeute und der Qualität des Zellstoffs.

Die Anwendung von Computertechniken erschließt neue Möglichkeiten für eine Automatisierung der Reaktorkontrolle. Dazu werden einfache mathematische Modellen der Delignifizierungsreaktionen herangezogen. Mehrere dieser Modelle werden in diesem Kapitel vorgestellt.

Theoretische Modelle

Diese Modelle basieren auf einer wissenschaftlichen Grundlage für die Reaktionskinetik der unterschiedlichen Holzbestandteile in Bezug auf die Konzentration der Chemikalien in der Lauge. Es ist bekannt, dass Natriumsulfid eine Hauptrolle bei der Delignifizierung spielt. Daher müssen die Reaktionen des Sulfids mit Lignin und den Kohlenhydraten bei der Untersuchung des Sulfataufschlusses in Betracht gezogen werden. Die Reaktionsgeschwindigkeit, besonders für die Delignifizierung, wird als die Summe der Geschwindigkeit von Alkali- und Natriumsulfid – Delignifizierung genommen. Die Kinetik des Aufschlusses wird in drei Phasen geteilt: Initial-, Bulk- und Residualphase (siehe Tabelle 5). Die Bulkphase der Delignifizierung ist die wichtigste Phase, in der das meiste Lignin aus dem Holz entfernt wird. Bei der Residualphase wird die Delignifizierungsgeschwindigkeit deutlich langsamer als bei der Bulkphase. Eine weitere Eigenschaft des alkalischen Aufschlusses ist, dass in allen drei Phasen des Prozesses, die Konzentrationsänderung des Lignins mit einer Reaktion pseudo- erster Ordnung beschrieben werden kann.

Johnsson Modell

Johnsson⁴⁷ hat eine Reihe von Differentialgleichungen entwickelt, um den Betrieb des kontinuierlichen Reaktors zu beschreiben. In diesem Modell nahm er eine bestimmte Strömung für die Holzschnitzel und Kochlauge an, Temperatur und Konzentrationsgradienten werden konstant gehalten, die Reaktionswärme wird auf Null gesetzt. Die

Holzkomponenten in diesem Modell sind Lignin, Kohlenhydraten, leicht- und nicht extrahierbare Feststoffe.

Die Acetylgruppen und -extrakte reagieren sofort nach dem Kontakt des Holzes mit der Kochlauge. Die Kohlenhydrate- und Ligninlösung wird gemeinsam ausgewertet. Dieses Modell hat einige Nachteile, wie unten angegeben:

- 1: Die komplexe mathematischen Formeln erfordern beträchtliche Auswertzeit
- 2: Das Modell beschreibt nicht das Anfangsstadium der Kochung
- 3: Der Effekt der Sulfidität auf die Delignifizierung ist vernachlässigt worden

Smith and Williams Modell

Smith und Williams⁴⁸ entwickelten eine kinetische Gleichung, für die die Koeffizienten aus Literaturdaten für Kieferaufschluss genommen werden. Der Haupt- und Restligninaufschluss wird durch unterschiedliche Reaktivität der Bindungspositionen im Ligninmonomer erklärt. Die Bindungen werden in zwei Kategorien, hohe und niedrige Reaktivitätsbindungen in den Prozentsätzen über 70% und 30% gruppiert.

Dieser Prozentsatz wurde früher von Matthews und Westvaco⁴⁹ bei 80 zu 20 festgestellt.

Kohlenhydrate wurden in drei Kategorien von unterschiedlicher Reaktivität eingeteilt:

Cellulose = Glucose – 0,4 (Mannose)

Galactoglucomannan = 1,4 (Mannose)

Arabinoxylan = 1.11 (Xylose)

Gleichung [11]

Der Kohlenhydrateabbau wurde proportional zur OH^- - Ionen Konzentration angenommen. Es wird angenommen, der Effekt der HS^- - Ionen erfolgt auf die gleiche Weise wie beim Ligninabbau. Mit diesen Annahmen bekommt das Modell folgende Form:

$$\frac{dC}{dt} = \left\{ -K_1[OH] - K_2[OH]^{0.5}[SH]^{0.5} \right\} C$$

Gleichung [12]

C = Bestandteil im Hackschnitzel während der Zeit des Aufschlusses

*(hoch und niedrig reagierendes Lignin, Zellulose,
Galaktoglucomannan und Arabinoxylan)*

[OH] = Konzentration von OH⁻ Ionen

[SH] = Konzentration von SH⁻ Ionen

Jeder Reaktionskoeffizient K_i , wird in der Arrhenius Form angegeben:

$$K_i = A_i \exp\left(\frac{-E_i}{RT}\right)$$

Gleichung [13]

Die kinetischen Parameter wie EA (Effektivalkali) und Dichte wurden mit Optimierungstechniken ausgerechnet, um sie an die Literaturdaten anzupassen. Schutze und Datta benutzten dieses Modell für die Reaktorsteuerung. Für die Zustandskontrolle benutzen sie einen verlängerten Kalmanfilter, der auf einem nichtlinearen Modell der Steuertechnik basiert.

Dadurch kann die Kappazahl sogar in Anwesenheit von wichtigen Störungen im ganzen Aufschlussstadium besser vorausgesagt werden.

Gustafson Modell

Gustafson, Sleicher, McKean und Finlayson⁵⁰ entwickelten ein mathematisches Modell das aus einer Reihe von Differentialgleichungen besteht, die die Diffusion und Kinetik innerhalb des Hackschnitzels während des Aufschlusses beschreiben. In den Hackschnitzel werden drei Bestandteile beschrieben: Lignin, Kohlenhydrate und Acetale. Die Extrakte wurden ins Modell nicht einbezogen. Die Aufschlussreaktion wird in drei Phasen eingeteilt: Initial-, Bulk- und Residualphase. Das Modell findet Anwendung für den Aufschluss von Nadelholz und hat folgende Form.

Initialphase

$$\frac{dL}{dt} = 36.2T^{\frac{1}{2}} \exp\left(\frac{-4807.69}{T}\right) L$$

$$\frac{dC}{dt} = 2.53[OH]^{0.11} dL / dt$$

Gleichung [14]

Bulkphase

$$\frac{dL}{dt} = \left\{ \exp\left(35.19 - \frac{17200}{T}\right)[OH] + \exp\left(29.23 - \frac{14400}{T}\right)[OH]^{0.5}[S]^{0.4} \right\} L$$

$$\frac{dC}{dt} = 0.47 dL / dt$$

Gleichung [15]

Residualphase

$$\frac{dL}{dt} = \exp\left(19.64 - \frac{10804}{T}\right)[OH]^{0.7} L$$

$$\frac{dC}{dt} = 2.19 dL / dt$$

Gleichung [16]

*L = Ligninkonzentration (% im Holz)**C = Kohlenhydratkonzentration (% im Holz)**T = Temperatur (K)**t = Zeit (Min.)**[OH] = Effektivalkali Konzentration**[S] = Sulfid Konzentration*

Der Alkaliverbrauch wird als lineare Funktion der Abbaugeschwindigkeit von jedem der Holzkomponenten angenommen.

$$\frac{d[OH]}{dt} = \left(0.0187 \frac{dA}{dt} - 0.00487 \frac{dL}{dt} + 0.0181 \frac{dC}{dt} \right) \frac{\rho}{\varepsilon}$$

Gleichung [17]

*A = Acetyl Konzentration (% im Holz)**C = Holzdichte (g/cm³)**ε = Leerfraktion im Holz*

Annahmen des Modells:

- Die Geschwindigkeit des Eindringen der Lauge in die Chips ist unendlich groß und bei Erreichen einer Temperatur von 140°C ist die Eindiffusion vollständig abgeschlossen.
- Die Hackschnitzel haben eine Temperatur- und die Zeitkonstanten für den Wärmetransport die viel kleiner sind als die für die Aufschlussreaktion.
- Der Transport der OH⁻- Ionen erfolgt nur in einer Richtung (eindimensional). Nur die Dicke der Hackschnitzel ist entscheidend.
- Die Lauge ist homogen.
- Der Stofftransport in der Kochlauge zum Hackschnitzel läuft unendlich schnell.

- Die Aufschlussreaktionen sind irreversibel.

Kondensationsreaktionen erfolgen erst, wenn die Ligninkonzentration groß ist und die Alkalikonzentration klein.

Empirische Modelle

Hatton Modell

Das Hatton Modell⁵¹ berücksichtigt die Ausbeute und die Kappazahl mit dem H-Faktor und der Effektivalkali. Hatton wollte ein einfaches Modell entwickeln, um die Kappazahl und die Ausbeute für viele Holzsorten und verschiedene Kochbedingungen vorauszusagen. Mit dem Einsatz von großen Mengen an Kochdaten, kam er zu folgenden Gleichungen:

$$Y = A - B(\log H)(EA^{n_1})$$

$$K = \alpha - \beta(\log H)(EA^{n_2})$$

Gleichung [18]

Y = Ausbeute
 A, B = Konstante
 H = H - Faktor
 EA = Effektivalkali Menge
 K = Kappazahl
 α, β, n_1, n_2 = einstellbare Konstante

Die Konstanten in diesem Modell werden so angepasst, dass bei vorgegebener Holz-mischung eine bestimmte Kappazahl eingestellt und eine vorgegebene Ausbeute erreicht werden kann. Die typischen Ergebnisse sind etwa 40-50% Ausbeute für Weichholz und 50-60% für Hartholz. Um das Modell anwenden zu können, muss der Anfangszustand des Reaktors bekannt sein welcher durch Holzmenge, Holzfeuchtigkeit, Menge der Kochlauge und „Effektivalkali Konzentration“ definiert ist. Obwohl das Modell eine sehr genaue Beschreibung des Sulfataufschlusses liefert, kann es aber nicht den Effekt der Sulfiditätsänderung oder den Grad der Delignifizierung voraussagen. Hatton zeigte auch, dass die Konstanten in diesem Modell erheblich mit der Holzsorte schwanken. Aufgrund dessen ergeben sich die größten Probleme bei der Modellbildung, wenn die Holz-mischung im Reaktor nicht konstant ist. Zusätzliche Störungen werden durch die Hackschnitzelgröße, Anwesenheit von Rinde, Knoten oder das verfallene Holz verursacht.

Tasman Modell

Tasman⁵² stellte durch Verwendung von Kochdaten eine Gleichung auf, die den Einfluss von Sulfiditätsänderung, H-Faktor und Alkali Charge erklärt. Die Gleichung beschreibt den Sulfataufschluss mit drei wichtigen Variablen:

$$\log(\text{Yield}) = \frac{a - b(EA \log S / \log EA)}{H} + I$$

Gleichung [19]

$I = [(c + d \log S) / \log EA]$ - für Weichholz

$I = [c - d \log EA]$ - für Hartholz

$EA =$ Effektivalkali Belastung % of Holz

$S =$ Sulfidität, %

$a, b, c, d =$ Konstante

Weiter änderte Tasman auch die Gleichung vom Hatton, um den Lignininhalt und die Sulfidität in der Kochlauge zu bestimmen.

$$\log L_p = [\alpha - \beta(\log H(EA \log S)^n)]$$

Gleichung [20]

$L_p =$ Ligninmenge in der Kochlauge

Diese Gleichung kann in einem begrenzten Umfang benutzt werden, wenn man den Aufschluss mit einzelnen Holzsorten durchführt.

Lin Modell

Lin et al.⁵³ haben ein Modell für die Vorhersage der Kappazahl ermittelt, wobei die Kochungen mit Hartholz aus Taiwan und der Elfenbeinküste durchgeführt wurden.

$$K = (A' D_o^{0,136}) / (Q_o^{1,171} H^{0,175})$$

Gleichung [21]

$K =$ Kappazahl

$A' =$ Konstante

$D_o =$ Lauge - Holz Verhältnis

$Q_o =$ Alkali - Holz Verhältnis

Im Gegensatz zu drei Konstanten aus dem Hatton Modell, gibt es in der Gleichung nur eine Konstante die eine Holzsorte beschreibt. Dieses Modell bietet die Möglichkeit an, das Verhältnis von Lauge zu Holz vorauszusagen, aber keine Sulfidität. Durch diese Gleichung wird die Kappazahl zwischen 20 und 50 beschrieben. Da die Voraussage

ein gutes Ergebnis für eine Holzmischung aus Taiwan und der Elfenbeinküste gab, nahmen die Autoren an, dass Kappazahlvorhersagen für alle Hartholzsorten gültig sein sollte.

Kappa Bach Modell

Das Kappa Bach Modell⁵⁴ ist ein empirisches Model, welches die Endkappazahl mit dem H-Faktor und der Effektivalkalikonzentration verbindet, die an einem bestimmten Zeitpunkt der Kochung gemessen werden können. Die Konzentration der Alkali nach dem Ende der Initialphase wird zur Vorhersage der Kappazahl verwendet.

Die Messung von Effektivalkali am Anfang der Hauptdelignifizierungsphase (bulk phase) wird zur Bestimmung der Holzqualität genutzt, die nicht direkt gemessen werden kann. Das Modell hat die allgemeine Form:

$$1/H = \sum_{i=0}^n \sum_{j=0}^m a_{ij} EA^i K^j$$

Gleichung [22]

H = H - Faktor

a_{ij} = Konstante

EA = Aktivalkalikonzentration

K = Kappazahl

Die Konstanten in der Gleichung werden durch mehrfache lineare Regression für eine bestimmte Holzart berechnet. In der Anwendung wurde festgestellt, dass sich die Konstanten bei unterschiedlichen Arten von den Nadelhölzern wie Pinie oder Fichte nicht ändern.

Dieses Modell gibt die Möglichkeit der Fehlerkorrektur, die durch Holzfeuchte verursacht werden. Dies erfolgt durch die Messung der Restalkalikonzentration nach der Initialphase des Aufschlusses. Diese Annäherung ist eingeschränkt durchführbar, da die Lauge-Holz und Chemikalien-Holz Verhältnisse hier nicht betrachtet werden können.

Wenn die Alkalikonzentration trotz einer Zunahme der Holzmenge konstant bleibt, wird bei konstantem H-Faktor eine Zunahme der Kappazahl beobachtet. Das Modell kann diese Änderung nicht voraussagen. Damit dieses Modell wirkungsvoll ist, muss das Reaktoraufchargesystem sehr präzise sein. Versuchsanlagen, die mit diesem Modell arbeiten, zeigen an, dass mit einer ungestörten Materialversorgung und einer guten

Steuerung von Ausgangsgrößen eine Standardabweichung der Kappazahl bis 1,7 erreicht werden kann.

Lebrasseur Modell⁵⁵

Die Grundlage für das Modell ist die Linearität der Änderung der Kappazahl in Bezug auf die Änderung der Anfangskonzentration des Aktivalkalis. Die Änderung der Aktivalkalikonzentration während der Kochung kann durch eine Funktion, die die Anfangskonzentration des Alkali und des H-Faktor berücksichtigt, bestimmt werden. Daraus ergibt sich das Modell:

$$K = A - BC_0(1 - \exp(-DH))$$

Gleichung [23]

K = Kappazahl

A, B, D = Konstanten

C₀ = Anfangsalkali - Konzentration

H = H - Faktor

Dieses Modell sagt voraus, dass die minimale erreichbare Kappazahl $A - (BC_0)$ beträgt und, dass die Reaktionen im wesentlichen mit $(5 \cdot D) H$ – Faktor verlaufen. Diese Darstellungen zeigen auch die Einschränkungen des Modells. Wenn A und B konstant gehalten werden, würde sich durch die weitere Zunahme der Alkalianfangskonzentration schließlich eine negative Kappazahl ergeben. Das bedeutet, dass die Konstanten mit der Alkalikonzentration variieren müssen. Nur dann kann dieses Modell für die Steuerung des Ausgangszustandes des Reaktors angewendet werden.

$$H = \left(\frac{1}{D} \right) \ln \left\{ 1 - \left[\frac{(A - K + f)}{(BC_0)} \right] \right\}^{-1}$$

Gleichung [24]

f = Korrekturfaktor

Der Korrekturfaktor ist eine exponential geglättete Differenz zwischen gemessener und vorhergesagter Kappazahl. Diese Methode der Anpassung kann geringfügige Änderungen in der Holzqualität berücksichtigen. In der Anwendung hat dieses Modellsystem eine 25% Abnahme der Steuerung der Kappazahl ergeben.

Chari Modell

Das Chari Modell⁵⁶ verbindet die theoretischen und empirischen Aspekte der Zellstoffkochung, um zu einem einfachen Zusammenhang zu kommen, welches die Kappazahl

auf verschiedene Kochparameter bezieht. In seinem Modell beschreibt Chari die Delignifizierungsgeschwindigkeit als Funktion von Temperatur, Chemikalienkonzentration und Ligninkonzentration und setzt eine empirische Gleichung zwischen restlichen Kohlenhydraten und Restlignin ein. Damit ergibt sich eine Funktion zwischen der Delignifizierung und Ausbeute. Das Modell hat die Form:

$$K = aD_o^bQ_o^cH^d$$

Gleichung [25]

K = Kappazahl

D_o = Anfangs Kochlauge - Holz Verhältniss

Q_o = Anfangs Aktivalkali im Holz

H = H - Faktor

a, b, c, d = Konstanten

Zur Anwendung dieses Modells müssen Kochlaugevolumen, Kochlaugeendichte, Holzmasse, Holzfeuchtigkeit, und Effektivalkalikonkonzentration am Anfang der Kochung bekannt sein. Durch Einsatz dieses Modells konnte die Kappazahlabweichung von 4,37 bis 1,34 zu verringert und eine Zunahme von 2,7% Ausbeute erreicht werden. Dieses Modell wird im Standard–Measurex Batchkocher Steuerungssystem benutzt. In diesem System wird das Modell mit einem Kalman Filter verbunden, der den vorbildlichen Parameter in der Realzeit justiert, die auf einem Laborkappazahl–Tests basiert. Der Kalman Filter, der im Prozessrechner benutzt wird, ist eine Modifikation des allgemeinen Filters. Die Modifikation verringert die Zahl der mathematischen Operationen. Measurex wählte das Charis Modell, weil es alle Hauptvariablen umfasst, die den Kochverlauf beeinflussen und es sich einfach online einsetzen lässt.

Kerr Modell

Dieses Modell basiert ähnlich wie Charis auf der Annahme, dass die Delignifizierungsgeschwindigkeit eine Funktion der Temperatur, der Alkalikonkonzentration und des Ligningehaltes im Zellstoff ist. Kerr⁵⁷ nahm an, dass die Alkalikonkonzentration linear mit dem Ligningehalt in der Initial- und Bulkphase der Delignifizierung zusammenhängt. Kerr nimmt an, dass die Reaktionsgeschwindigkeit zum H-Faktor proportional ist. So bekommt die Gleichung folgende Form:

$$\frac{1}{b1} \ln \frac{L}{L + \frac{b1}{a1}} \Big|_{L_t}^{L_i} + \frac{1}{b2} \ln \frac{L}{L + \frac{b2}{a2}} \Big|_{L_t}^{L_i} = a3H + a4$$

Gleichung [26]

L = Ligninkonzentration im Zellstoff*L_i* = Anfangsgehalt des Lignin im Zellstoff*L_t* = Ligningehalt im Zellstoff in dem Phasenübergang*L_r* = Endgehalt des Lignins im Zellstoff*H* = *H* - Faktor*a1* = Steigung von Alkalikonzentration gegen Ligningehaltes während des hohen Alkaliverbrauchs (Initial Phase)*b1* = Abschnitt der Linie*a2* = Steigung von Alkalikonzentration gegen Ligningehaltes während des niedrigen Alkaliverbrauchs (Bulk Phase)*b2* = Abschnitt der Linie*a3* = Konstante in Beziehung mit Delignifizierungsgeschwindigkeitiskonstante*a4* = justierbare Konstante

Später stellte Kerr fest, dass die Wirkung der Initialphase im Modell im Vergleich zur Bulkphase viel kleiner ist. Durch die Vernachlässigung der Initialphase wurde das Modell vereinfacht. Weiter wurde festgestellt, dass die Konstante *b2* mit der Anfangskonzentration des Alkalis zusammenhängt. Nach diesen Vereinfachungen hat das Modell folgende Form:

$$\frac{1}{b2} \ln \frac{L}{L + \frac{b2}{a2}} \Big|_{L_t}^{L_i} = a3H + a4$$

$$b2 = a5 Ci + a6$$

Gleichung [27]

C_i = Anfangskonzentration von EA*a5, a6* = justierbare Konstanten

Die Werte *a2* und *b2* bezeichnen die Steigung und den Achsenabschnitt der linearen Funktion zwischen Alkalikonzentration und Lignininhalt, die während der Bulkphase gilt. Kerr zeigte, dass für den Sulfataufschluss der Kiefer, die Konstanten *a2*, *b2* und *a4* nicht mit der Sulfidität schwanken. Es ergibt sich daraus, dass man durch das Modell von Kerr unterschiedliche Reaktionsphasen direkt simulieren kann.

Kerr entwickelte zwei Anwendungsmethoden der vereinfachten Gleichung zur Reaktorsteuerung. In beiden Methoden wird die Effektivalkali Messung während der Ko-

chung als Rückkopplung für die H-Faktor Vorhersage verwendet. In einzelnen Versuchen wurden Effektivalkalikonzentrationen der Kochlauge bei einem niedrigen H-Faktor (100-500) gemessen. Auf diese Weise, wenn die Kochung mit einem bestimmten H-Faktor zum einem bestimmten Ligningehalt im Zellstoff durchgeführt wird, können Werte a_2 , a_3 und b_2 berechnet werden. Wenn zwei Proben bei einem unterschiedlichen H-Faktor analysiert worden sind, ist es nicht mehr notwendig das Verhältnis zwischen b_2 und EA zu bestimmen. Die Konstante b_2 kann direkt berechnet werden und der gewünschte H-Faktor wird in Kenntnis der Konstanten a_2 und a_3 aus der Gleichung [27] erhalten.

2.2.4 Zellstoff- und Papiereigenschaften

2.2.4.1 Kappazahl

Um das Ergebnis des Aufschlusses und der Bleiche zu beschreiben, ist die Kappazahl die erste Messgröße, die bestimmt wird. Zur Ermittlung der Kappazahl wird die Zellstoffprobe mit einer bestimmten Menge an Kaliumpermanganatlösung versetzt. Unter bestimmten Reaktionsbedingungen wird der Verbrauch dieses Oxidationsmittels gemessen. Unter der Annahme, dass das Permanganat unter diesen Bedingungen nur mit dem im Zellstoff vorhandenen Lignin reagiert, lässt sich über die Kappazahl eine Aussage über den Grad der Delignifizierung (Aufschlussgrad) der Zellstoffe treffen. Genauso ist auch eine Beurteilung der Fähigkeit den Zellstoffen zu bleichen möglich. Es besteht aber die Möglichkeit, dass neben dem Lignin noch weitere Bestandteile im Zellstoff oxidierbar sind, also ein gewisses Restoxidationspotential vorhanden ist. Zum Beispiel bei Laubholzzellstoffen muss berücksichtigt werden, dass Permanganat auch durch die Oxidation von Hexanuronsäuren verbraucht wird und dadurch der Ligningehalt höher erscheint, als er tatsächlich ist. Diese Reaktion kann sogar bis zu 50% des Permanganats verbrauchen⁵⁸.

Zusammenhang zwischen Kappazahl und Ligninkonzentration im Zellstoff

Berger⁵⁹ führte eine Reihe von Untersuchungen durch, um den tatsächlichen Ligningehalt im Zellstoff zu bestimmen. In der Abbildung 36 ist der Ligningehalt (LG) über die Kappazahl aufgetragen.

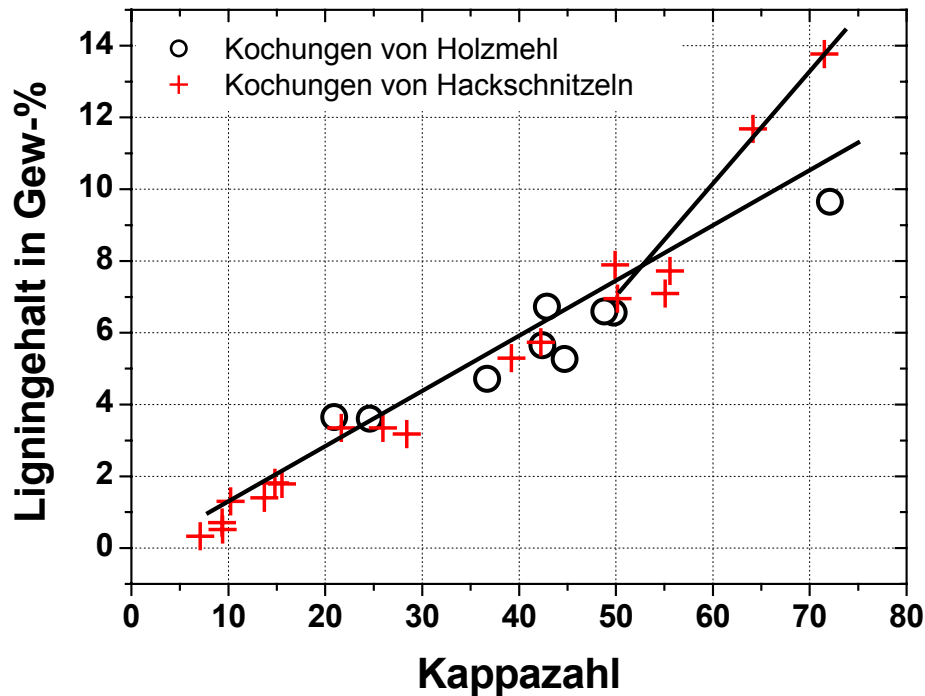


Abbildung 36. Abhängigkeit des Ligningehaltes von der Kappazahl

Für Hackschnitzelkochungen besteht im Bereich der Kappazahl von 7 bis 56 ein linearer Zusammenhang.

Der Ligningehalt im Zellstoff wird mit folgender Gleichung berechnet

$$LG = 0,1506 * Kappazahl - 0,5675$$

Gleichung [28]

Ab einer Kappazahl von 56 weist der Ligningehalt Abweichungen von diesem linearen Zusammenhang auf, deshalb wird die Gleichung modifiziert

$$LG = 0,4054 * Kappazahl - 14,8960$$

Gleichung [29]

Der prozentuale Ligningehalt im Zellstoff ist das Verhältnis der Masse des Lignins m_L zur Masse des Zellstoffs m_Z .

$$LG = \frac{m_L}{m_Z} * 100$$

Gleichung [30]

Unter Verwendung der Ausbeute A kann die Ligninkonzentration C_L aus dem Ligningehalt berechnet werden

$$C_L = \frac{LG}{100} * A$$

Gleichung [31]

Die Ausbeute ist die erhaltene Menge des Zellstoffs im Verhältnis zur Menge des eingesetzten, trockenen Holzes.

Ziel der Kochung ist es, eine möglichst hohe Ausbeute mit erforderlicher Kappazahl zu erreichen.

2.2.4.2 Eigenschaften des Papiers

Optische Eigenschaften

Weißgrad

Die Weißgradmessung versucht, den Weißeindruck des Auges in eine Zahl auszudrücken. Die Weiße wird in Prozent ausgedrückt und bezeichnet das Reflexionsverhalten einer Papierprobe im Vergleich zu einer glatten Barium- Sulfat- Fläche, deren Reflexionsfaktor mit 100% definiert ist.

Opazität

Der Begriff Opazität (O) ist eine Maßzahl für die Lichtdurchlässigkeit von Papier. Gemessen wird die Opazität über den Reflexionsfaktor und ist definiert als

$$O = \frac{R_0}{R_-} * 100 \quad [\%]$$

Gleichung [32]

wobei R_0 der Reflexionsfaktor des Blattes über einer schwarzen Unterlage ist und R_- der Eigenreflexionsfaktor des Blattes über einem Stapel des gleichen Papiers, der ge-

nügend dick ist, um ein Durchscheinen des Hintergrunds vollständig zu verhindern. Wie stark das Papier Licht durchlässt, hängt von der Art des Faserstoffes ab, der Art und der Intensität der Mahlung, Art und Menge an Füllstoffen und von der Dicke des Blattes. Die Opazität kann Werte zwischen 0% und 100% annehmen, wobei 0 = 100% bedeutet, dass unter den genormten Beleuchtungsbedingungen durch das Papier nichts mehr durchscheint⁶⁰.

Da der Bedarf an hochweißen Papieren groß ist, ist der Weißgrad der zuerst betrachtete Parameter. Die durch die Opazität gekennzeichnete Deckkraft eines Papiers spielt für den Endverbraucher eine untergeordnete Rolle.

Festigkeitseigenschaften

Neben den durch die Bleiche zu verbessernden optischen Eigenschaften dürfen die Festigkeitseigenschaften nicht zu stark absinken. Sonst können bei der Papierherstellung und -Verarbeitung Probleme auf Papier- und in Druckmaschinen entstehen.

Die charakteristischen Festigkeitseigenschaften von Papier lassen sich in zwei Kategorien einteilen:

- statische Festigkeiten (z.B. Reißlänge, Bruchwiderstand, Berstfestigkeit). Diese lassen eine Aussage über die Belastbarkeit des Papiers zu.
- dynamische Festigkeiten (z.B. Durchreißfestigkeit).

Diese Kennwerte liefern ein Maß für den Widerstand, den eine bereits beschädigte Papierprobe dem Weiter- oder Durchreißen entgegensetzt. Diese Messgröße ist von entscheidender Bedeutung, um eventuelle Abrisse in einer Papiermaschine zu vermeiden.

Bei diesen Prüfverfahren handelt es sich um die Prüfung, bei der das Faser-Faser-Bindungsvermögen der Zellstoffe gemessen wird. Weil die Papiererzeugnisse bei ihrer Weiterverarbeitung und auch im Gebrauch am meisten von Zugkräften beansprucht werden, ist die Standardprüfung für Papier meist eine einachsige Zugprüfung.

Reißlänge

Bei der Beurteilung eines Zellstoffs hinsichtlich seiner Wirkung auf die mechanischen Eigenschaften von daraus hergestellten Papieren ist die so genannte Reißlänge die

wichtige Messgröße. Dabei wird ein 1,5 cm breiter Papierstreifen zerrissen und die Bruchkraft, die zum Zerreißen der Probe notwendig ist, ermittelt. Statt der Bruchkraft wird in der Anwendung fast immer der damit korrelierte Wert der Reißlänge angegeben. Der Wert bestimmt, wie lange muss ein vertikal aufgehängter Papierstreifen sein, muss damit er unter seinem Eigengewicht reißt.

Berstwiderstand/Berstfestigkeit

Diese Größe beschreibt den Widerstand des Papiers gegen Druckbeanspruchung senkrecht zur Papierfläche.

Falzzahl

Das Maß für die Festigkeit eines Papiers beim Falzen. Sie gibt an, wie viel Doppelfaltungen ein Versuchsstreifen ausgehalten hat, bevor er zerreißt.

Durchreißfestigkeit

Durchreißfestigkeit beschreibt die mittlere Kraft, die nach dem Einschnitt zum Durchreißen der Papierprobe erforderlich ist.

Saugvermögen

Das Maß an Feuchtigkeit, die das Papier aufnehmen kann.

Feuchtendehnung

Als Größe für die Dimensionsveränderung bei verschiedenen klimatischen Bedingungen ermittelt man die Feuchtendehnung. Dazu wird die Längenveränderung eines Papierstreifens in Prozent ermittelt, die entsteht, wenn das Papier zuerst einem trockenen (45% relativer Luftfeuchte) und anschließend einem feuchteren (83% rel. Luftfeuchtigkeit) Klima ausgesetzt wird.

Papiergewicht

Das Papiergewicht bezeichnet die Masse von einem Quadratmeter Papier und wird in $[\text{g}/\text{m}^2]$ angegeben.

2.3 Technische Anlagen der Zellstoffherstellung

Die Technologie der Zellstoffherstellung ist im Grunde recht einfach. Das in Form von Hackschnitzeln vorliegende Holz wird mit der Aufschlussflüssigkeit imprägniert und anschließend erhitzt. Dabei reagiert das Lignin teilweise und geht in Lösung. Die behandelten Hackschnitzel werden gewaschen und aus dem Reaktor ausgebracht und zerfasert. Je nach Aufschlussgrad braucht man dazu verschiedene Aggregate und Energie. Am häufigsten erfolgt eine Nachbehandlung durch einen Refiner. Die nicht zerfaserten Anteile werden durch Sieben abgetrennt und in den Aufschlussprozess zurückgeführt. Der Faserstoff wird anschließend über mehrere Stufen gebleicht. Beim Aufschluss selbst findet man diskontinuierlich oder kontinuierlich arbeitende Reaktoren (Kocher). Diese Reaktoren sind entweder ganz aus säurefestem Stahl gefertigt oder die mit der Kochflüssigkeit im Kontakt stehenden Teile sind mit korrosionsfestem Material plattiert oder ausgekleidet.

2.3.1 Diskontinuierliche Kocher

Dreh- oder Sturzkocher

Die erste Form von Aufschlussgefäßen waren rotierende Kocher, kugel- oder zylinderförmige geschlossene Gefäße, die mit Füllgut beschickt und nach Verschließen mit einem Deckel sich über Kopf drehen, so dass das Hackschnitzelgut ständig gut gemischt wird. Die Kochflüssigkeit kann axial in den Kocher eingeführt werden. Solche Kocher werden heute nur mehr für Kleinanlagen, insbesondere zum Aufschließen von Einjahrespflanzen benutzt.

Stationäre Kocher

Die meisten diskontinuierlich arbeiteten Kocher sind stehende Zylinder, die sich im unteren Teil zum Auslauf hin verjüngen (Abbildung 37). Sie haben ein Volumen zwischen 100 bis 500 m³ und werden durch Einblasen von überhitztem Dampf, durch einen Heizmantel oder über die umgepumpte Kochflüssigkeit beheizt. In einem Kochzyklus werden die Hackschnitzel zur besseren Penetrierbarkeit in einem eigenen Gefäß vorgedämpft und dann mit Dampfdruck in den Kocher gefördert. Der Kocher wird von außen beheizt. Die Kochflüssigkeit wird über Verteileröffnungen eingespeist und wie-

2.3.2 Kochzyklus

Im diskontinuierlichen Kocher werden immer wieder dieselben Schritte des Einfüllens, Behandelns und Entleerens des Materials wiederholt. Ein abgeschlossener Durchgang entspricht einem Kochzyklus. Abbildung 38 zeigt die einzelnen Schritte einer Magnefit-Kochung und die dabei im Kocher herrschenden Temperaturen. Der ganze Zyklus dauert in diesem Fall 11 Stunden.

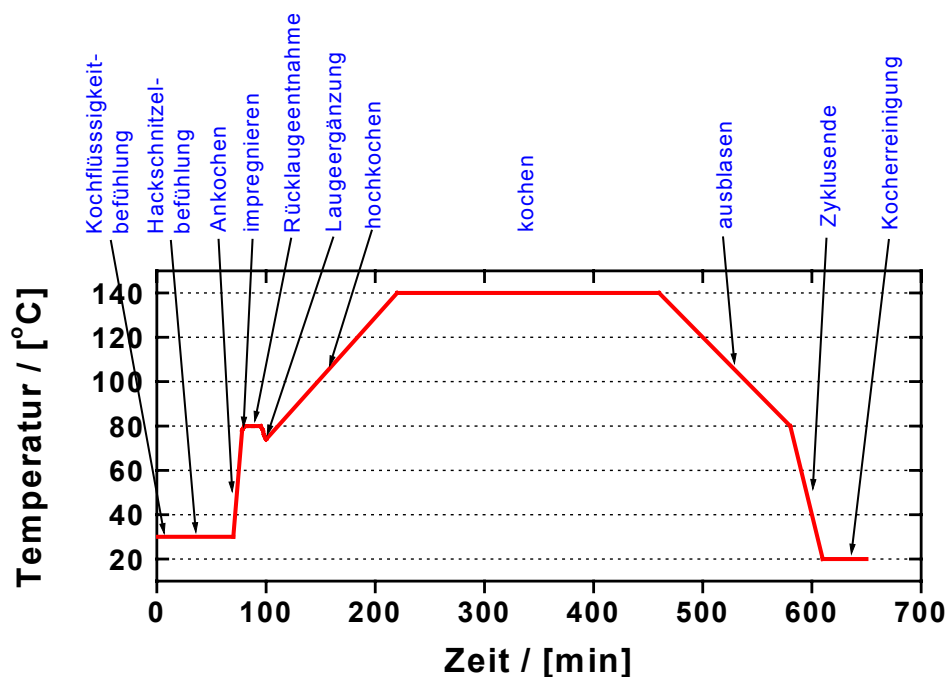


Abbildung 38. Kochzyklus in einem Magnefit-Kocher

2.3.3 Kontinuierliche Kocher

Im kontinuierlichen Prozess werden die Hackschnitzel von Anfang bis Ende durch die verschiedenen Reaktionszonen der Anlage befördert. Abbildung 39 zeigt eine solche Anlage die aus dem wesentlichen Teilabschnitt Eintrittsschleuse, Vordämpfgefäß, Hochdruckmischgefäß, Kocher und Austrittsschleuse besteht. Im Kocher gibt es die Kochzone mit Eingängen für die Kochlauge und Ausgängen für die Schwarzlauge und eine Waschzone. Da die Reaktionszonen hier räumlich getrennt sind, müssen kontinuierliche Kocher entsprechend groß mit entsprechend langer Reaktionsstrecke ausgelegt sein. In Abbildung 39 ist eine kontinuierlich arbeitende Anlage zu sehen, in der

auch die Laugenrückführung zu erkennen ist. Kontinuierliche Verfahren zeichnen sich durch eine hohe Durchsatzkapazität und eine gleichmäßige Produktqualität aus.

Besonderheiten einer kontinuierlichen Anlage sind:

- Große Produkteinheiten
- Große Produktionskapazität
- Verkürzte Reaktionszeiten
- Automatische Steuerung
- Gleichmäßiger Aufschluss, geringe Qualitätsschwankungen
- Gleichmäßiger Bedarf an Energie und Personal
- Geringere spezifische Investitionskosten
- Geringerer spezifischer Platzbedarf

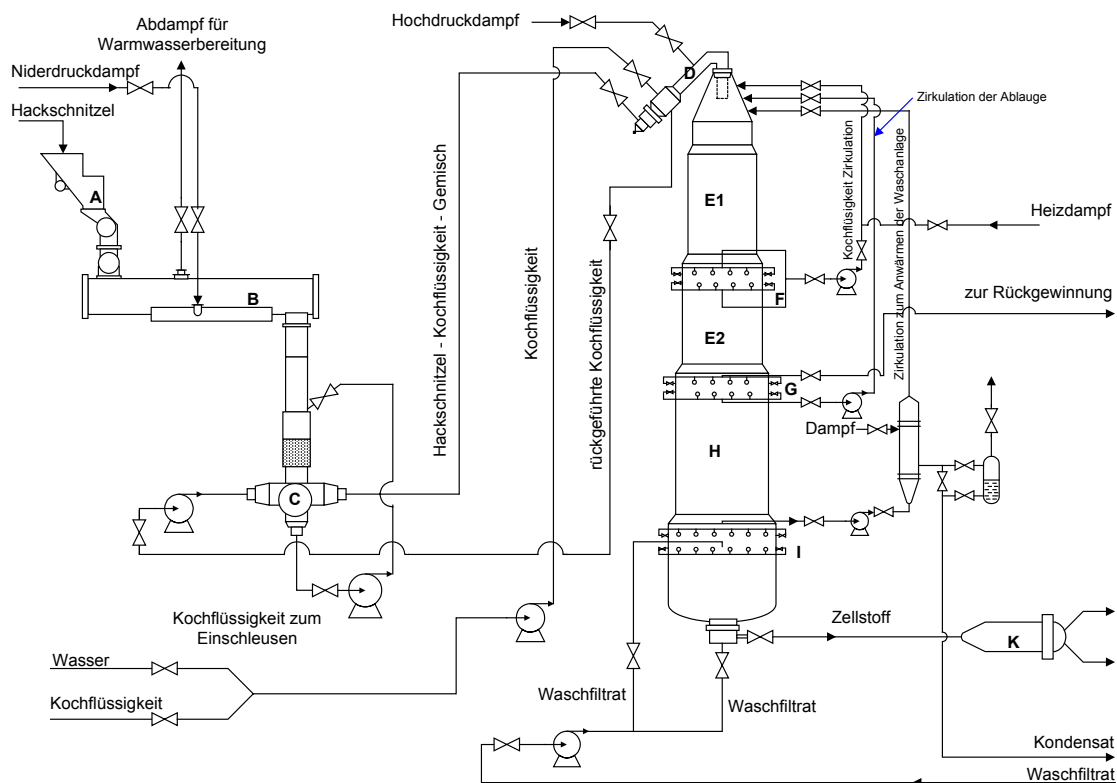


Abbildung 39. Kontinuierlicher Kocher (System Kamyrr) A) Hackschnitzelsilo B) Vordämpftrammel C) Hochdruckventil D) Trennkammer E1) Imprägnierungszone ($T \sim 100-120 \text{ }^\circ\text{C}$), E2) Kochzone ($T \sim 170 \text{ }^\circ\text{C}$), F) Abzugsiebe für Kochlaugerezirkulation, G) Abzugsieb für die Ablauge, H) Waschzone, I) Abzugsvorrichtung für die Waschflüssigkeit, K) Ausblaseinheit

2.4 Die Infrarotspektroskopie

Die Infrarot - Spektroskopie ist eine gut eingeführte Methode in der chemischen Analyse. Das Infrarot umfasst den Bereich des elektromagnetischen Spektrums zwischen 750 nm und 3000 μm , entsprechend einer Energie von 1,6 eV bis 0,37 meV. Zu kürzeren Wellenlängen schließt sich der Bereich des sichtbaren Lichtes an, zu höheren Wellenlängen der Bereich der Mikrowellen. Tabelle 6 zeigt die Einteilung in die Spektralbereiche des Infraroten in Wellenzahlen.

Bereich:	Wellenzahl in cm^{-1} :	
Fernes IR	10-400	Rotationsspektren
Mittleres IR	400-6000	Schwingungs-Rotationsspektren: Grundschiwingung
Nahes IR	6000-11000	Schwingungs-Rotationsspektren: Oberschiwingung

Tabelle 6. Bereiche des Infrarotspektrums in Wellenzahlen

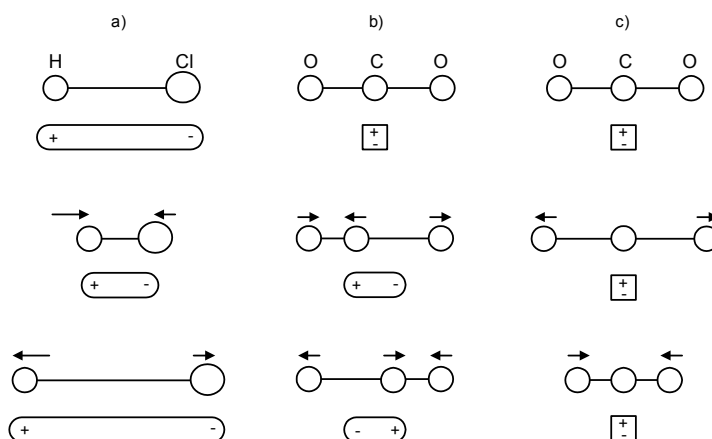
Die Grundschiwingungen der Moleküle sind zwischen den einzelnen Atomen lokalisiert und sind weitgehend voneinander entkoppelt. Die Schwiwingungsenergie hängt nur von der Masse der beteiligten Atome oder Atomgruppen und der Bindungsenergie zwischen den Atomen ab. Qualitativ kann die Abhängigkeit folgend beschrieben werden:

- je größer die Masse der Atome (Atomgruppe), desto kleiner die Schwiwingungsenergie (Wellenzahl)
- je größer die Bindungsenergie, desto größer die Schwiwingungsenergie (Wellenzahl)⁶¹.

Eine schwiwingende oder rotierende Atomgruppe kann mit der Bewegung einer elektrischen Ladung verbunden sein, wenn die Ladungen der Atome in einem Molekül nicht symmetrisch verteilt sind oder wenn die Ladungsverteilung durch die Schwiwingungsbewegung der Atome unsymmetrisch wird (Abbildung 40). Elektromagnetische Strahlung kann nur dann von einem Molekül absorbiert werden, wenn die anzuregenden Schwiwingungen der betreffenden Atomgruppe mit einer Änderung des Dipolmoments verbunden sind. Damit sind symmetrische Moleküle IR-inaktiv.

Je nach Schwingungsform unterscheidet man zwischen Valenzschwingung ν (Bindungslängen ändern sich) und Deformationsschwingungen δ (Bindungswinkel ändern sich). Eine Deformation aus der Ebene ist mit γ bezeichnet.

Symmetrische Schwingungen sind mit „s“ bezeichnet, asymmetrische Schwingungen mit „as“ und entartete Schwingungen mit „e“⁶².



- a) Chlorwasserstoff: Das Dipolmoment ändert sich bei der Schwingung
 b) Kohlendioxid: asymmetrische Schwingung
 c) Kohlendioxid: symmetrische Schwingung

Abbildung 40. Dipolmomentänderung bei Molekülschwingungen

Tritt die elektromagnetische Welle in Wechselwirkung mit der Materie, so kommt zu einem Energietransfer. Die Aufnahme von Energie durch eine Substanz ist als Absorption (A in %) bezeichnet. Die Durchlässigkeit (D in %) ist der nicht absorbierte Anteil:
 $D = 100 - A$

IR-Spektren zeigen Durchlässigkeit als Funktion der Wellenzahlen. Es gilt das Lambert-Beersche Gesetz:

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon cd$$

Gleichung [33]

ϵ ist der Extinktionskoeffizient, d ist die optische Weglänge in der Lösung und c die Konzentration der Lösung. Bei bekanntem Extinktionskoeffizient können quantitative Analysen durchgeführt werden⁶³.

NIR-Spektroskopie

Bei der IR-Spektroskopie werden die Schwingungsfreiheitsgrade der bestrahlten Moleküle angeregt. Es kommt dabei zu Absorptionsbanden im IR-Spektrum, deren Grundtöne im MIR-Bereich (400 cm^{-1} - 4000 cm^{-1}) und die Kombinations- bzw. Obertöne im NIR-Bereich (4000 cm^{-1} - 10000 cm^{-1}) zu finden sind. Eine Zuordnung der Banden zu bestimmten Schwingungen im Molekül wie im mittleren Infrarot ist schwierig bzw. nicht möglich. Trotz der genannten Problematik weist die NIR-Spektroskopie mehrere Vorteile auf, die in den letzten zwei Jahrzehnten zu einem ständig wachsenden Einsatzbereich geführt haben. Quarz ist im NIR-Bereich weitestgehend durchlässig, was den Einsatz von preisgünstigen und langen Glasfaserleitungen ermöglicht. Dadurch ist es gerade bei der **online** Prozesskontrolle möglich, eine Trennung von Probenmessort und Spektrometerstandort vorzunehmen. Die Anwendung multivariater Rechenverfahren, unterstützt durch die heute zur Verfügung stehenden leistungsfähigen Computer, erlaubt die quantitative Auswertung von NIR-Spektren nach vorhergehender Kalibrierungserstellung innerhalb sehr kurzer Zeit.

2.4.1 Prinzip der FTIR-Spektroskopie

Mittels Fouriertransformationsspektroskopie ist es möglich, mit nur einer Messung ein vollständiges Spektrum des gesamten Wellenlängenbereiches, den die Strahlungsquelle überdeckt, zu erhalten.

Das Licht einer breitbandigen Infrarotstrahlungsquelle wird in einem Michelson-Interferometer (Abbildung 41) in zwei Strahlen aufgeteilt, die einen unterschiedlichen Weg zurücklegen. Die Wegdifferenz wird mit einem laser-optischen System hinreichend genau bestimmt.

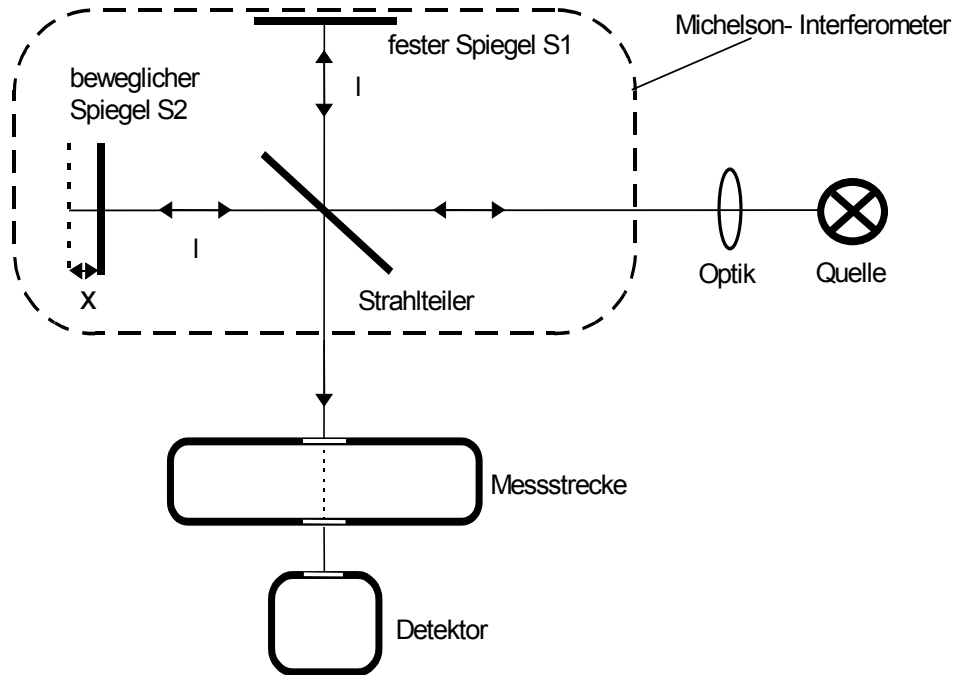


Abbildung 41. Prinzipieller Aufbau des FTIR-Spektrometers⁶⁴

Am Ausgang des Interferometers erhält man eine Intensitätsänderung für jede im Spektrum enthaltene Frequenz, die sich gemäß einer cos-Funktion in Abhängigkeit der Wegdifferenz ändert:

$$\tilde{I}(\omega, \delta) = I_0(\omega)(1 + \cos(\delta(\omega)))$$

Gleichung [34]

wobei $\delta(\omega)$ die Phasendifferenz zwischen den beiden Strahlen ist. Der Detektor erfasst die integrale Information des gesamten Frequenzbereiches, deshalb gilt für die Intensität, die mit dem Detektor gemessen wird:

$$\tilde{I}(\delta) = \int_0^{\infty} I_0(\omega)(1 + \cos(\delta(\omega)))d\omega$$

Gleichung [35]

Die Intensität der Strahlung für $\delta = 0$ ist $I(0)$ und bekannt, man erhält daher für das Spektrum:

$$I(\omega) = \int_0^{\infty} \left[\tilde{I}(\delta) - \frac{1}{2} \tilde{I}(0) \right] \cos(\delta) d\delta$$

Gleichung [36]

Nach dem Messen der Intensität in Abhängigkeit der Phasendifferenz muss also nur noch eine inverse Fourier-Transformation durchgeführt werden, um das Spektrum zu erhalten. Das Auflösungsvermögen des Spektrometers ist durch den maximalen Spiegelweg begrenzt und beträgt nach dem Rayleigh-Kriterium⁶⁵:

$$\Delta \nu = \frac{1}{2x_{\max}} [cm^{-1}]$$

Gleichung [37]

2.4.2 Die Messmethoden

Diffuse Reflexion

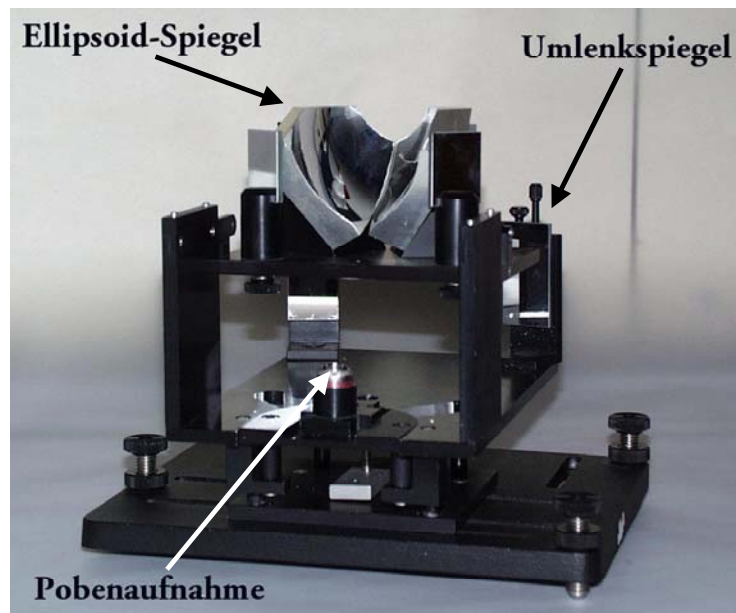


Abbildung 42. DRIFT-Kammer zur Messung der Pulverproben. Der Ellipsoid-Spiegel wurde nach oben geklappt, um die Probenaufnahme zeigen zu können.

Fällt Strahlung auf eine inhomogene Schicht wird dort ein Teil absorbiert. Der andere Teil wird zurückgestreut. Im idealen Fall wirkt die Probe, wenn sie ausreichend dick ist, als Lambert-Strahler, d.h. die Strahlungsdichte ist in alle Richtungen gleich groß und man erhält für die Intensitätsverteilung das Lambertsche-Kosinus-Gesetz. Man bezeichnet diese Messtechnik auch als diffuse Reflexion, in Zusammenwirken mit einem FTIR-Spektrometer als *diffusive reflection infrared fourier transformation spectroscopy* – *DRIFT*. Nach der Theorie von P. Kubelka und F. Munk ergibt sich eine den Konzentrationen proportionale Intensitätsverteilung durch die sogenannte KM-Funktion:

$$KM = \frac{(1-R)^2}{2R} \approx C$$

Gleichung [38]

C ist die Konzentration und R das Reflexionsspektrum. Das so erhaltene Spektrum ist mit einem normalen Absorptionsspektrum vergleichbar. Bei der Ableitung der Theorie gilt als entscheidende Annahme zur Anwendbarkeit dieser Gleichung, dass die streuenden Teilchen eine kugelförmige Gestalt aufweisen, sowie die einfallende Strahlung unter einem Winkel von 60 Grad auftrifft. Abbildung 42 zeigt die verwendete DRIFT-Kammer.

Totale Reflexion oder ATR-Technik (Attenuated Total Reflectance)

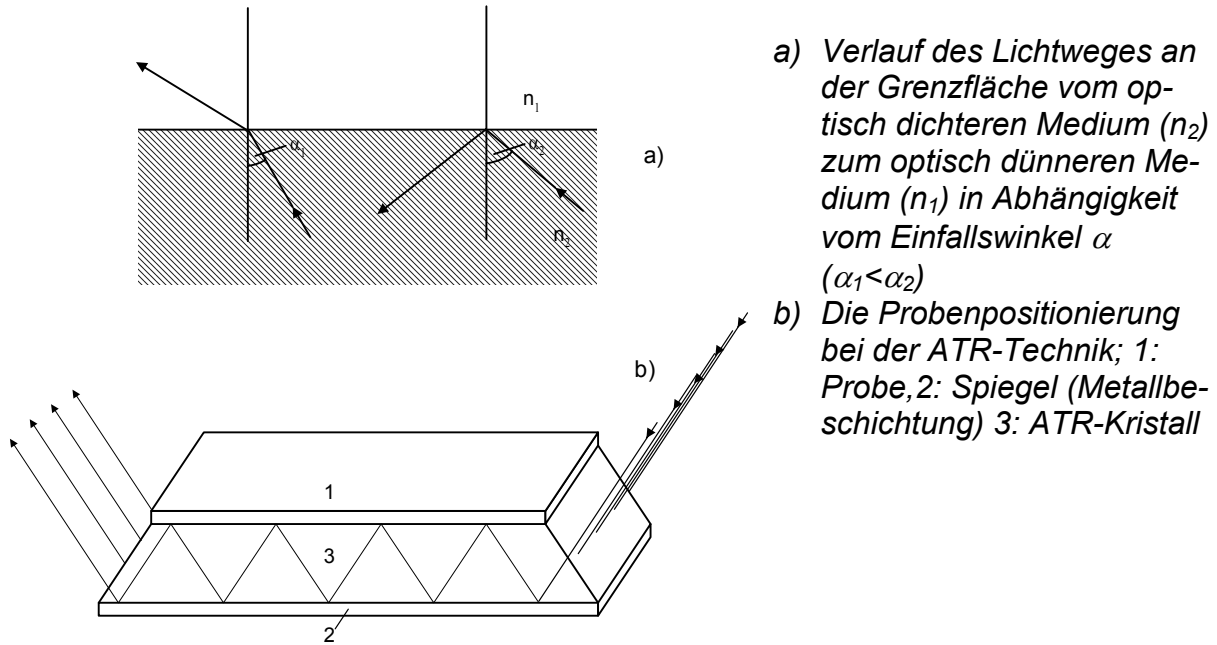


Abbildung 43. Prinzip der ATR-Spektroskopie⁶⁶

Für ATR wird ein Spiegelsystem benutzt, das den Strahl in einen Kristall von hohem Reflexionsvermögen lenkt, der mit der zu untersuchenden Lösung in Kontakt steht. Die ATR ist eine Reflexionsmethode, die sich die physikalischen Erscheinungen bei der Lichtreflexion an der Grenzfläche zweier optisch verschiedenen dichter Medien zunutze macht, dass bei Totalreflexion das Licht etwa in der Größenordnung einer Wellenlänge in das optisch weniger dichte Medium eindringt und dort absorbiert werden kann. Das Reflexionselement ist ein optisch dichteres Medium in Form eines trapezförmigen Prisma, für mittlere Infrarotspektroskopie (MIR) aus ZnSe. Die zu messende Substanz wird auf die Oberseite aufgebracht. Der IR-Strahl wird mehrfach im Kristall reflektiert. (Abbildung 43)

**Untersuchungsmethoden und
Auswerteverfahren**

3 Untersuchungsmethoden und Auswerteverfahren

3.1 Ablauf der Laborkochungen

Die Laborkochungen nach dem Sulfatverfahren wurden in einem diskontinuierlichen Reaktor (Sturzkocher) in den Laboratorien bei einem der Projektpartner (Firma Portucel Viana in Viana do Castelo in Portugal) durchgeführt. Es wurden 45 Versuche nach einem fünfstufigen Versuchsplan mit vier Eingangsgrößen durchgeführt.

Als Eingangsgrößen wurden gewählt:

- Holzzusammensetzung
- Alkalimenge
- Kochtemperatur
- Kochzeit

Die Tabelle 7 zeigt verschiedene Variationsstufen der Eingangsvariablen:

Eingangsvariablen							
		Variationsstufen					
Holz	[Eukalyptusmenge in %]	0	10	20	30	40	100
Alkalimenge	[in % bezogen auf trockene Holz]	12	13.5	15	16.5	18	
Temperatur	[in °C]	160	165	170	175	180	
Zeit	[in Min.]	60	67.5	75	82.5	90	

Tabelle 7 Eingangsvariablen für die Versuchskochungen.

Messgrößen	
Weißlauge	Schwarzlauge
Totalalkali [in g Na ₂ O/l]	Sulfidität [in %]
Aktivalkali [in g Na ₂ O/l]	Anorganik [in %]
Sulfidität [in %]	Aktivalkali [in g Na ₂ O/l]
(H-Faktor)	

Tabelle 8 Messgrößen der Versuchskochungen.

Es wurde eine Mischung von Eucalyptus (*eucalyptus globules*) und Pinie (*pinus pinaster*) verwendet. Alle Kochungen wurden mit Holz aus derselben Charge ausgeführt. Das Holz wurde auf die gleiche Feuchtigkeit (15%) gebracht. Alle Kochungen wurden mit 2 kg Holz und 7 Liter Kochflüssigkeit durchgeführt. Da bei der Firma Portucel eine Holzmischung mit 20% Eucalyptus in der Produktion benutzt wird, wurden die meisten Kochungen mit dieser Mischung ausgeführt.

Die Alkalimenge bezieht sich auf die Menge des absolut trockenen Holzes. Die Sulfidität wurde konstant gehalten, geringen Schwankungen wurden nicht beabsichtigt.

Die Kochtemperatur ist die höchste Temperatur bei der Kochung, die Kochzeit ist die Dauer des Kochprozesses bei dieser Temperatur. Das Aufheizen der Kocher auf die gewünschte Kochtemperatur dauerte immer 1 Stunde. An die konstante Aufheizzeit schloss sich dann die variable Kochzeit an. Aus Kochzeit, Aufheizzeit und Temperatur wurde der H-Faktor (Kapitel 2.2.3.3) berechnet.

Nach Abschluss der Kochung wurden einige Größen in der Schwarzlauge durch nass-chemische Titrations und wichtige Produkteigenschaften direkt am Zellstoff bei Portucel bestimmt (siehe Tabelle 9).

Produkteigenschaften	
Zellstoffeigenschaften	Papiereigenschaften
Kappazahl	Burst Index
Ausbeute	Tensile Index
Farbe	Tear Index
Reject	Reißlänge
	RCT
	SCT
	Farbe

Tabelle 9. Produkteigenschaften.

Aus einem Teil des hergestellten Zellstoffs wurden Laborblätter hergestellt. Der andere Teil des Zellstoffs wurde zwei verschiedenen Mahlprozessen unterzogen und aus ihm anschließend ebenfalls Laborblätter hergestellt. An den Zellstoffblättern wurden bei Portucel mechanische Eigenschaften des Papiers gemessen (Tabelle 9). Siemens erhielt von den Laborblättern jeweils ein Exemplar, sowie Proben der Schwarzlauge von allen Kochungen zur weiteren Analyse.

3.2 Nasschemische Analytik

Bei Siemens wurden folgende Messungen durch nasschemische Analytik ermittelt: Aktivalkali-, Sulfid- und Ligninmessungen, Kappazahl des Zellstoffs bestimmt. Aktivalkali und Sulfid Analysen wurden nach TAPPI Methoden⁶⁷ durchgeführt (Arbeitsvorschriften siehe Anhang). Für die Bestimmung der organischen Komponenten wurde ein neues Verfahren entwickelt – die sogenannte *Schwarzlaugentrennung*.

3.2.1 Aktivalkali Bestimmung

Während der Titration wird der pH-Wert der Schwarzlauge gemessen. Das Titrat (0.1 M HCl) gibt man in festgelegten Portionen hinzu.

Die Darstellung des pH – Wertes gegen die verbrauchte Menge des Titrats ergibt eine typische Titrationskurve deren Wendepunkt der Äquivalenzpunkt ist (Abbildung 44).

Der TAPPI Methode folgend muss die Schwarzlauge nach der Zugabe von 50 ml Bariumchloridlösung (0.5M BaCl₂) gerührt und einige Zeit stehen gelassen werden, bis sich der Niederschlag abgesetzt und sich ein klarer Überstand gebildet hat. Bariumchlorid dient zur Ausfällung des Carbonats, dass andernfalls mittitriert würde. Danach werden 50 ml des Überstandes abpipettiert und titriert. Hierbei können folgende Probleme auftauchen:

- die Wartezeit, für die Bildung des klaren Überstandes ist sehr lang (etwa 6-8 Stunden)
- beim Abpipettieren wird ein Teil des Niederschlages eingesaugt
- die Menge des klaren Überstandes ist nicht ausreichend für notwendige Zahl der Versuche

Um diese Probleme zu lösen, wurde eine Laborzentrifuge eingesetzt. Nach der Zugabe des Bariumchlorides wurde ein Teil der Lösung zentrifugiert, was die Geschwindigkeit der Sedimentation merklich verbesserte. Die Wartezeit wurde damit auf bis zu 15 Minuten verkürzt, Bariumcarbonat (BaCO₃) sedimentierte besser und damit konnte die abzunehmende Menge der Flüssigkeit besser gemessen werden.

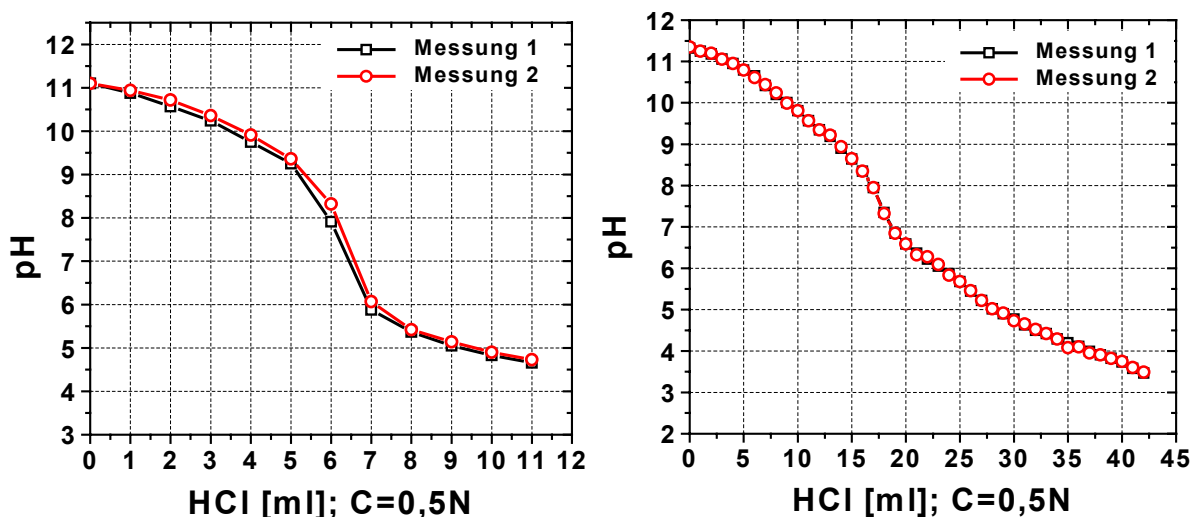


Abbildung 44. Beispiel von zwei Messungen (Kochung 3.02) nach unterschiedlichen Messverfahren – (links) mit zentrifugieren und (rechts) ohne zentrifugieren.

Damit erhöhte sich die Genauigkeit der Messung, da der durch die unvollständige Abtrennung des BaCO_3 auftretende systematische Fehler eines zu hohen Aktivkoeffizienten nahezu vollständig vermieden werden kann (im Anhang Beschreibung der Methode).

3.2.2 Sulfidbestimmung

Es zeigte sich im Verlauf der Arbeiten, dass für eine genaue Sulfidbestimmung in der Schwarzlauge die nachfolgend beschriebenen Punkte beachtet werden müssen. Den Verlauf der Titration verfolgt man potentiometrisch mit einer Silber-Silbersulfid Elektrode. Dabei wird eine konstante Menge Silbernitrat zugegeben und anschließend die Spannung abgelesen.

Abbildung 45 zeigt die erhaltene Messkurve. Der Wendepunkt der Kurve bezeichnet den Äquivalenzpunkt der Titration. Die Methode ist vollständig im Anhang beschrieben.

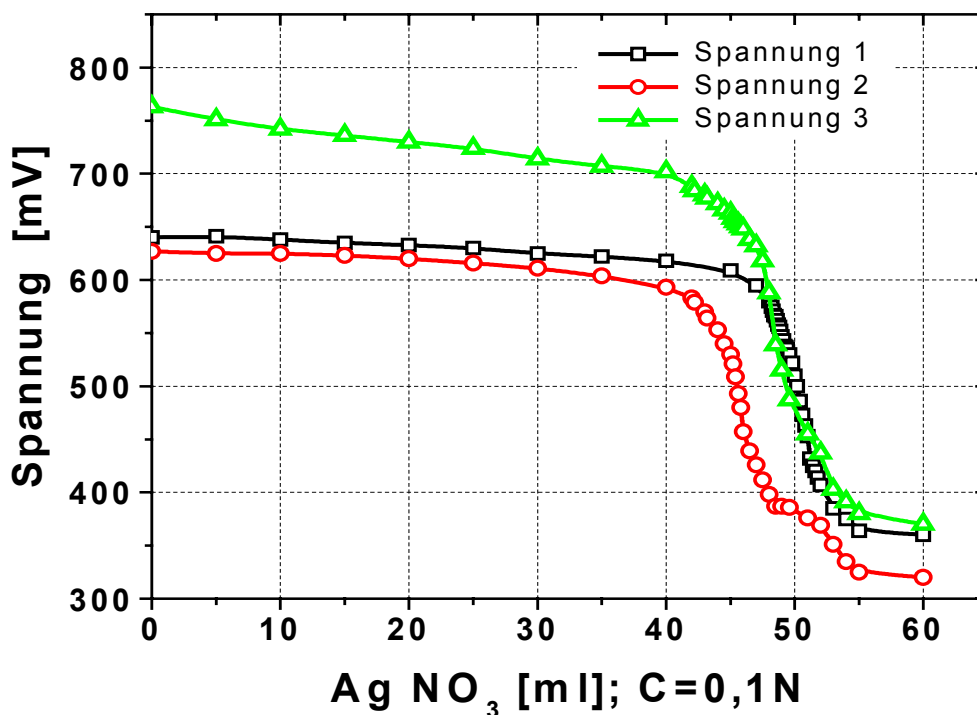


Abbildung 45. Messkurven der Sulfidmessung

3.2.3 Trennung der Schwarzlauge

Die Bestimmung der organischen Substanzen der Schwarzlauge stellt auf Grund ihrer komplexen Zusammensetzung ein großes Problem dar. Die wesentlichen organischen Bestandteile der Schwarzlauge sind die in Bruchstücken vorliegende Lignin, Zellulosen, Hemicellulosen, Harze und Fette. Die Löslichkeit der Bruchstücke in wässriger Lösung hängt vom pH-Wert ab.

Zu Anfang wurden mehrere Titrations an verschiedenen Schwarzlaugeproben durchgeführt um den Verlauf zu beobachten und eventuelle charakteristische Merkmale herauszufinden (Abbildung 46). Die Masse der Ausfällung wurde gravimetrisch bestimmt.

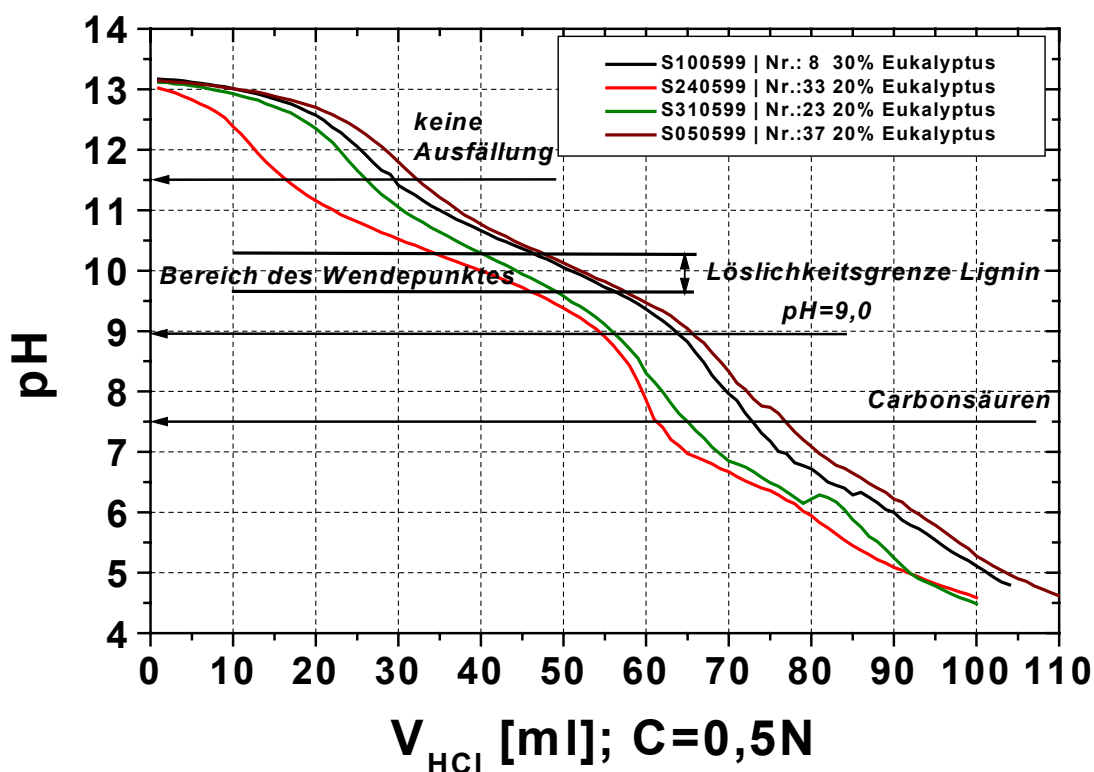


Abbildung 46. Titrations von verschiedenen Schwarzlaugen

Ein Analysenverfahren zur Trennung des Lignins der Schwarzlauge wurde schon von McLenan⁶⁸ angegeben. Bei dem Verfahren konnte eine Trennung von 80 – 90% des Lignins aus der Schwarzlauge erreicht werden.

Um Stoffgruppen voneinander zu trennen werden die verschiedenen Dissoziationskonstanten (pK_s) ausgenutzt. Der pH-Wert der Schwarzlauge liegt über 12,0. Deshalb sind alle Carbonsäuren und phenolartigen Verbindungen dissoziiert und sind als Natriumsalz gelöst. Durch Ansäuern kann erreicht werden, dass die als ionisch vorliegenden Verbindungen bei einem pH-Wert entsprechend ihrer Dissoziationskonstanten neutralisiert werden. Da diese Verbindungen zumeist wasserunlöslich sind, fallen sie aus der Lösung bei Erreichen dieses pH – Wertes aus. Säuert man Schwarzlauge an, werden dabei also zuerst die Phenolate zu Phenole umgesetzt, da Phenole einen pK_s von 10 haben. Carbonsäuresalze werden erst bei niedrigeren pH – Werten neutralisiert, weil ihr pK_s -Wert zwischen drei und sechs liegt. Die Abbildung 47 zeigt die Menge des ausgefallenen Lignins als Funktion des pH – Wertes. Aus ihr erkennt man, dass bei *pH* 9,8 in beiden Fällen eine Stoffgruppe ausgefallen ist. Aus der Literatur⁶⁹ kann entnommen werden, dass das Ligninprodukt zwischen *pH* 10,4 und 9,8 ausfällt. Zwischen *pH* 9,8 und 9,2 fällt fast nichts aus. Unterhalb von *pH* 9,0 fallen weitere Verbindungen aus. Um den Rest zu trennen muss man weiter ansäuern, wobei *pH* 3,0 als Endpunkt gewählt wurde. Das Natriumcarbonat setzt sich beim Ansäuern auf *pH* 3,0 in Natriumchlorid (NaCl) und Kohlendioxid (CO₂) um, das gasförmig entweicht. Durch eine Ausfällung mit Bariumchlorid (BaCl₂) wurde das Sulfat als schwerlösliches Bariumsulfat entfernt. Zuletzt wurde der Rest durch Eindampfen bestimmt. Abbildung 47 zeigt den genauen Verlauf der Trennung durch Ansäuern.

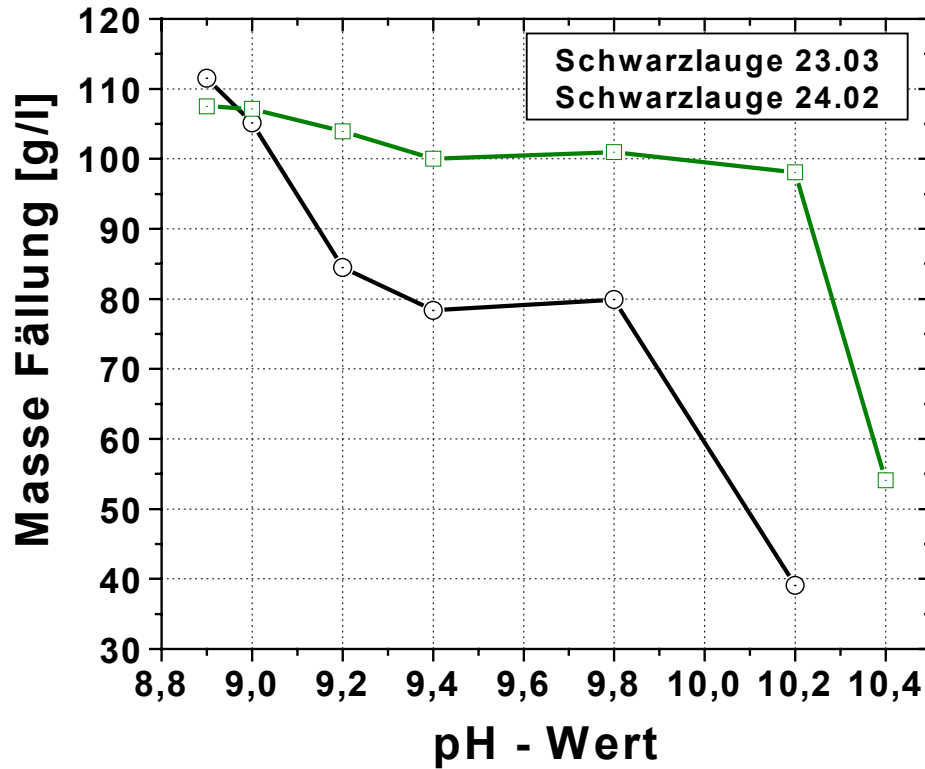


Abbildung 47. Ausgefällene Menge an Lignin bezogen auf ein Liter Schwarzlaug in Abhängigkeit des pH-Wertes

Die vermuteten pH – Bereiche der ausgefallenen Substanzen sind in der Tabelle 10 dargestellt.

Stufe	pH Wert	Ausfällung
1	9.8	im alkalisch lösliches Lignin
2	3.0	säuerlösliches Lignin
3	Eindampfst >3,0	überwiegend Abbauprodukte der Cellulosen (Carbonsäuren) und geringe Mengen vom sauerlöslichen Lignin

Tabelle 10. Löslichkeitsgrenzen bei verschiedenen pH Werten der Stoffgruppen

Durchführung der Trennung

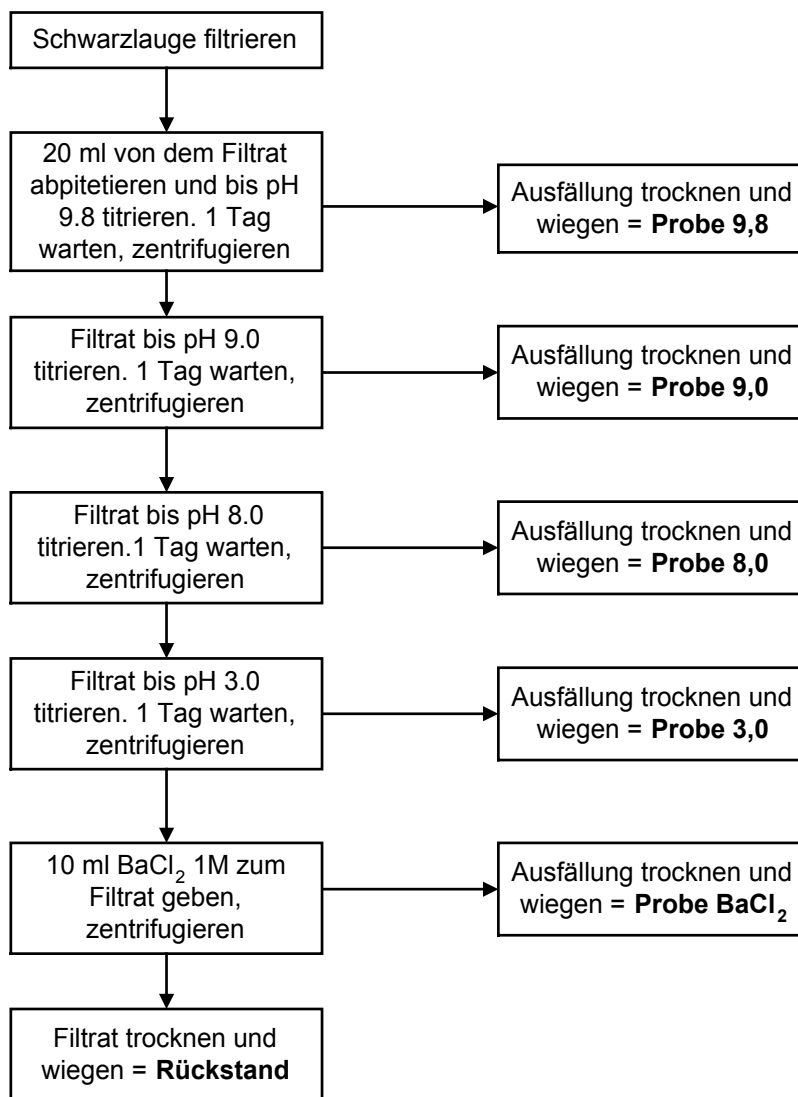


Abbildung 48. Trennung der Schwarzlauge

Bei der Durchführung der Trennung ist folgendes zu beachten. Zunächst muss die Schwarzlauge filtriert werden, um die restlichen Holzbestandteile von der Lösung zu trennen. Dann wurden 20 ml von der Lauge abpipetiert, eingewogen und mit 0,1N HCl bis *pH* 9,8 titriert. Der *pH*-Wert wurde mit einer *pH*-Elektrode gemessen. Die Titration soll nicht mit mehr als 20 Tropfen pro Minute durchgeführt werden, da sich sonst lokal Orte höherer Säurekonzentration (*pH* kleiner als 9,8) bilden können, an denen auch Stoffgruppen mit kleinerer *pK_s*-Werten ausfallen. Am Ende der Titration muss immer

eine halbe Stunde gewartet werden, bis der pH-Wert stabil ist. Da sich das Gleichgewicht zwischen flüssiger und fester Phase erst nach einigen Stunden einstellt, ist eine Ruhezeit erforderlich, in der sich etwa fünf Prozent der zunächst ausgefällten Menge wieder auflöst. Deswegen lagert man die Lösungen 24 Stunden bei 5 - 6°C. Dann werden die Proben bei der Geschwindigkeit 5000 – 6000 U/min. etwa 2 Stunden zentrifugiert. Eine weitere Wartezeit (bis zu drei Tage) ändert die Menge der gefällten Masse nur noch um ca. ein Prozent. Das Filtrat wird dekantiert und weiter titriert. Der gesamte Niederschlag wird im Klimaschrank bei 80°C so lange getrocknet, bis das Gewicht konstant bleibt, anschließend gewogen und gemahlen. Danach kann die Probe z.B. spektroskopisch untersucht werden. Die Trennung geht in Stufen mit verschiedenen pH-Werten weiter (Abbildung 48).

3.3 IR-Spektroskopische Messungen

3.3.1 Aufbau des Spektrometers



Abbildung 49. FTIR-Spektrometer Bruker IFS 66v, mit dem im MIR-Spektralbereich mittels DRIFT- und ATR-Technik die Messungen erfolgten.

Das verwendete Spektrometer, in Abbildung 49 dargestellt, ist ein evakuierbares FTIR Spektrometer Bruker IFS 66v, mit einer maximalen spektralen Auflösung von 0,125 Wellenzahlen. Als Infrarotquelle dient ein elektrisch beheizter Siliziumcarbid-Stift (Glo-

bar). Der Detektor ist ein stickstoffgekühlter HgCdTe-Photowiderstand. Das Spektrometer ist „rechnergesteuert“.

3.3.2 Aufnahme der Spektren

Alle Schwarzlaugeproben wurden mit der ATR-Methode analysiert. Die Ausfällung, die während der Trennung ausgefallen sind, wurden alle mit der DRIFT-Methode gemessen und anschließend nach Wiederauflösung mit der ATR-Technik. Alle Methoden wurden schon im Kapitel 2.4.2 ausführlich diskutiert.

Die Messung erfolgte mit folgenden Parametern:

Wellenzahlbereich: $500\text{-}6000\text{ cm}^{-1}$

Auflösung: 2 cm^{-1}

Für die Messungen, die mit der DRIFT-Methode erfolgten, wurden die Proben gemahlen, um sie zu homogenisieren und dann direkt in die Kammer gegeben und dort gemessen. Für die quantitative Auswertung wurden die gemessenen Absorptionen nach Kubelka Munk umgerechnet (Streukorrektur).

Für die ATR-Technik sind die Proben wieder in 20 ml NaOH 0,1M aufgelöst. Die gelöste Probe wurde dann in die ATR-Zelle gegeben und gemessen. Zur Messung des Referenzspektrums wurde Wasser benutzt. Für die Auswertung wurden die Spektren normiert, geglättet (25 Punkte) und die 2. Ableitung gebildet.

**Qualitative Auswertung und
Interpretation**

4 Qualitative Auswertung und Interpretation

Zur qualitativen Untersuchung wurden die ATR-Spektren der Schwarzlauge im MIR-Fingerprintbereich ($1900\text{ cm}^{-1} - 500\text{ cm}^{-1}$) untersucht. Dies ermöglicht den Nachweis bestimmter Molekülgruppen, aber meist keine Zuordnung zu spezifischen Stoffen. Dies trifft insbesondere auf die Schwarzlauge zu, da sie ein Gemisch aus verschiedenen Bruchstücken des Lignins, an Hemicellulosen gebundenen Lignins und der Abbauprodukten der Kohlenhydrate ist.

4.1 Übersicht der Absorptionsspektren der Schwarzlaugen

Abbildung 50 zeigt die wichtigsten Banden die in allen Spektren der Schwarzlauge vorhanden sind. Bei 2349 cm^{-1} findet man den CO_2 Peak der Luft. Zwischen 3000 cm^{-1} und 3600 cm^{-1} mit dem Maximum bei ca. 3300 cm^{-1} befindet sich die breite OH^- -Bande des Wassers. Bei ca. $2850\text{--}2900\text{ cm}^{-1}$ erkennt man die Bande der für organische Stoffe charakteristischen C-H-Valenz-Schwingung. Die charakteristischen Banden für funktionelle Gruppen der in der Schwarzlauge gelösten Stoffe befinden sich im Bereich zwischen 900 cm^{-1} und 1800 cm^{-1} .

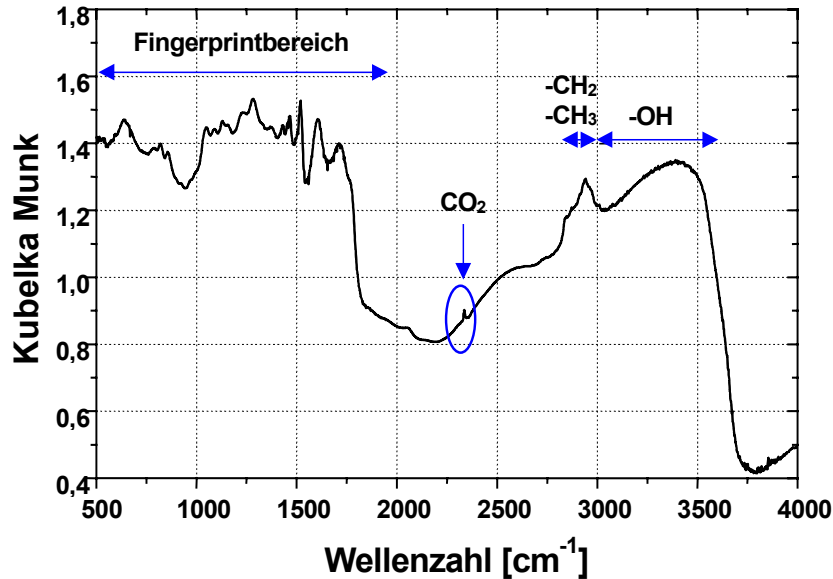


Abbildung 50. Beispiel eines typischen DRIFT-Spektrums der Schwarzlaug im Bereich von 500 bis 4000 cm^{-1} .

4.2 Die chemische Zusammensetzung der Schwarzlaug

In Abbildung 51 sind alle Spektren der Schwarzlaug dargestellt. Die Zuordnung der Gruppen – Frequenzen erfolgte nach Faix⁷⁰, Güzler & Böck⁷¹ und Michell⁷², sowie durch Korrelationsanalysen zwischen den Spektren.

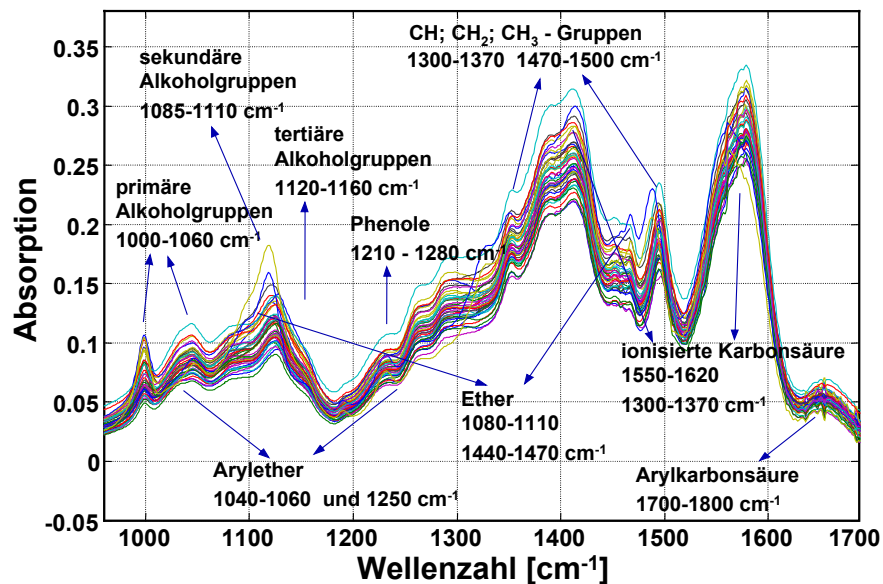


Abbildung 51. ATR - Spektrum der Schwarzlaug

In Tabelle 11 sind die wichtigsten funktionellen Gruppen der Schwarzlauge und die Wellenzahl ihrer Absorptionsmaxima dargestellt.

Wellenzahl [cm^{-1}]	chemische Gruppe	Anmerkungen
997	Polysulfid und Thiosulfat	Entstehen im Kochprozeß, sowie bei Lagerung der Schwarzlauge
1040 - 1150	Alkohol und Ether	Die Alkohole entstehen bei der Delignifizierung sowie beim Kohlenhydratabbau. Die Ethergruppen sind die Methoxygruppen des Lignins, die nicht reagieren
1200 - 1300	Aryl-O-R-Schwingung (R=H oder CH_3); aromatische Verbindungen aus der Delignifizierung	
1320 - 1400	CH_2 - und CH_3 -Gruppe	Substituenten des aromatischen -Rings: Aryl-O- CH_3 und R- CH_2 -OH
1410	Absorptionsband der COO^- -Gruppe	
1495	aromatische Skelettschwingung	Besonders typisch für Ligninabbauprodukte
1580	ionisierte Karbonsäuren (COO^- -Gruppe), aromatisch und aliphatisch	Die aromatischen Karbonsäuren haben ihren Ursprung im Lignin. Die übrigen Karbonsäuren entstehen hauptsächlich als Endprodukt bei der "Peeling-Reaktion", beim Abbau der Cellulose und Hemicellulosen
1680	Arylcarbonsäuren (Aryl- COOH -Gruppe), neutral	Die Verbindungen entstehen durch Weiterreaktion von Ligninabbauprodukten z.B. durch Reaktionen nach dem Cannizaro-Typ

Tabelle 11. Charakteristische Absorptionsbanden im Spektrum der Schwarzlauge

- *Spezifische Absorptionsbanden des Lignins*

Lignin ist ein Makromolekül mit unterschiedlichem Aufbau, je nach Holzart und Standort⁷³. Im Wesentlichen besteht es aus Verkettungen einer Phenol-Propan-Gruppe. Zudem muss bei der Analyse der Spektren beachtet werden, dass durch die unterschiedlichen Kochparameter das Lignin in unterschiedliche Bruchstücke gespalten wird. Zudem sind Hemicellulosen am Lignin gebunden⁷⁴. Deshalb ist auch die Abtrennung von reinem Lignin so schwierig. Das Spektrum von reinem

Lignin ist in Abbildung 52 dargestellt, in dem die Zuordnung der charakteristischen Schwingungen eindeutiger ausfällt. Typisch für das Spektrum ist insbesondere die Bande der Skelett-Schwingung bei $1495 - 1540 \text{ cm}^{-1}$. Weitere Schwingungen sind bei 1030 cm^{-1} , 1230 cm^{-1} (Lignin – Ring + C–O) und 1260 cm^{-1} zu erkennen.

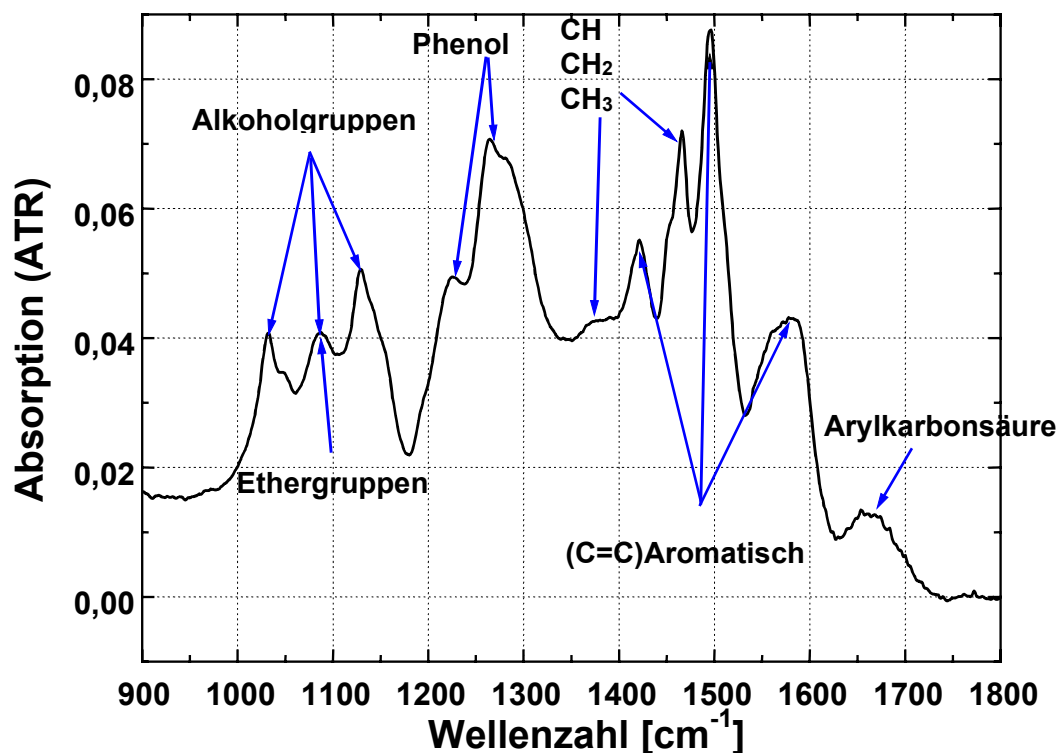


Abbildung 52. Spektrum von reinem Lignin

- *Carboxylschwingungen*

Viele Moleküle besitzen nach der Kochung in der Schwarzlauge funktionelle Gruppen in Form des Carboxyl-Ions COO^- . Die Wellenzahlen dieser Gruppen liegen zwischen: $1650 - 1550 \text{ cm}^{-1}$ sowie eine breite asymmetrische Valenzschwingung zwischen $1440 - 1360 \text{ cm}^{-1}$ (C–O –Bande).

- *Carbonyl – Verbindungen*

Schwingung der Gruppe $\text{C} = \text{O}$ ist sehr gut untersucht und zeigt Spektrum eine leicht zu identifizierende Bande bei 1710 cm^{-1} und 1725 cm^{-1} .

4.3 Qualitative und quantitative Untersuchung der MIR - Spektren der Kochlauge

4.3.1 Einfluss der Kochparameter auf die qualitative Zusammensetzung der Schwarzlauge

Im Versuchsplan wurden die Kochparameter so variiert, dass sie im Rahmen des optimalen Bereichs für die Zellstoffeigenschaften blieben. Die Gründe für diese Beschränkung liegen in der Durchführung der Versuche. Die Versuchskochungen bei der Firma Portucel wurden so durchgeführt, dass möglichst der Produktion ähnliche Kochbedingungen erreicht werden konnten. Zur genauen Bestimmung der Einflüsse der Kochparameter, war diese Beschränkung nicht günstig, da die Variation nicht immer ausreichend groß war. Deswegen konnte aus der Analyse der Spektren nur der Einfluss der Holzzusammensetzung ermittelt werden.

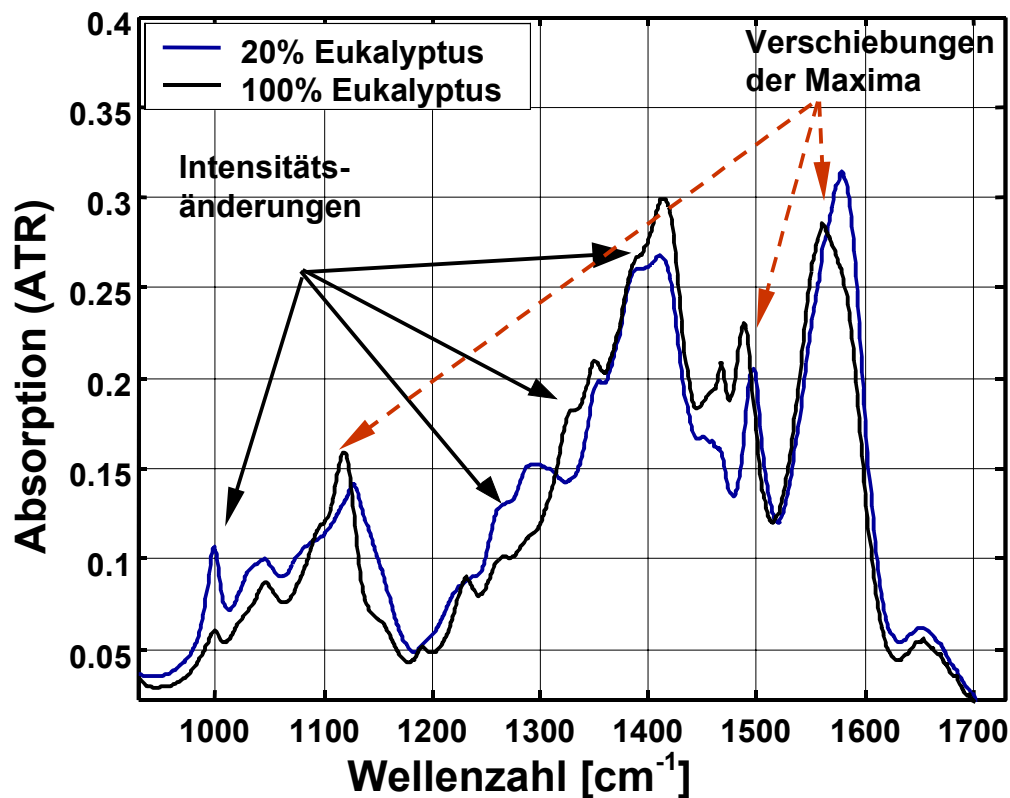


Abbildung 53. Einfluss der Holzzusammensetzung auf die Schwarzlauge

Abbildung 53 zeigt den Einfluss der Holzmischung (100% bzw. 20% Eucalyptusanteil) auf die Zusammensetzung der Schwarzlauge bei konstanter Alkalimenge und annähernd gleichem H-Faktor. Die Spektren zeigen deutliche Unterschiede. Die wichtigsten sind:

Die Absorptionsbanden der aromatischen Verbindungen (1450 cm^{-1} und 1495 cm^{-1}), der ionisierten Carbonsäuren (1410 und 1580 cm^{-1}), und der Methylgruppen (1310 bis 1390 cm^{-1}). Sie nehmen mit der Eucalyptusmenge zu. Grund dafür liegt in der Aktivität des Lignins, die bei den Laubhölzern höher als in Nadelhölzern ist. Die für die Aryl-Sauerstoff-Bindung typischen Bande bei 1280 cm^{-1} nimmt hingegen ab. Zusätzlich zeigen die Banden bei 1495 cm^{-1} , 1580 cm^{-1} und 1120 cm^{-1} Verschiebungen der Maxima. Diese werden durch induktive Effekte der unterschiedlichen Substituenten an den aromatischen Ringsystemen der aus dem Eucalyptus- bzw. Pinienholz stammenden Ligninprodukte verursacht.

Typische Beispiele dieser Substituenten und ihre elementare Zusammensetzung sind in Abbildung 54 und Tabelle 12 dargestellt.

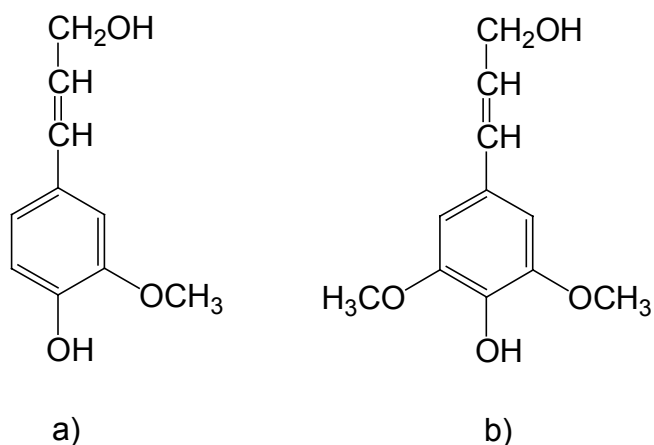


Abbildung 54. unterschiedliche Substituenten an dem aromatischen Ringsystem Pinienholz (a) und Eucalyptusholz (b)

	C [%]	H [%]	O [%]	OCH ₃ [%]
Eucalyptus	59,2	6,3	33,6	23
Pinie	62 - 64	5,9 - 6,1	29,9 - 32,5	14 - 15,5

Tabelle 12. Elementaranalyse von Eucalyptus- und Pinienholz

Der Bereich $1050\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$ weist ebenfalls auf die starken chemischen Unterschiede zwischen den beiden Holzsorten hin. Hier sind neben dem unterschiedlichen Lignin-aufbau auch die Unterschiede in der Zusammensetzung der Cellulosen und Hemicellulosen deutlich zu erkennen⁷⁵.

Um den Einfluss des H-Faktors und der Alkalimenge zu untersuchen, werden Spektren von Kochungen verglichen, bei denen diese Parameter variieren, die Holzzusammensetzung jedoch konstant bleibt. Es zeigen sich hierbei nur Veränderungen der Intensität der Absorptionsbanden, jedoch finden sich keine Hinweise auf eine unterschiedliche qualitative Zusammensetzung der Schwarzlauge.

4.3.2 Untersuchung der Reproduzierbarkeit

Die Untersuchung der Reproduzierbarkeit ist wichtig um beurteilen zu können, wie groß die Variation der Kochungen ist.

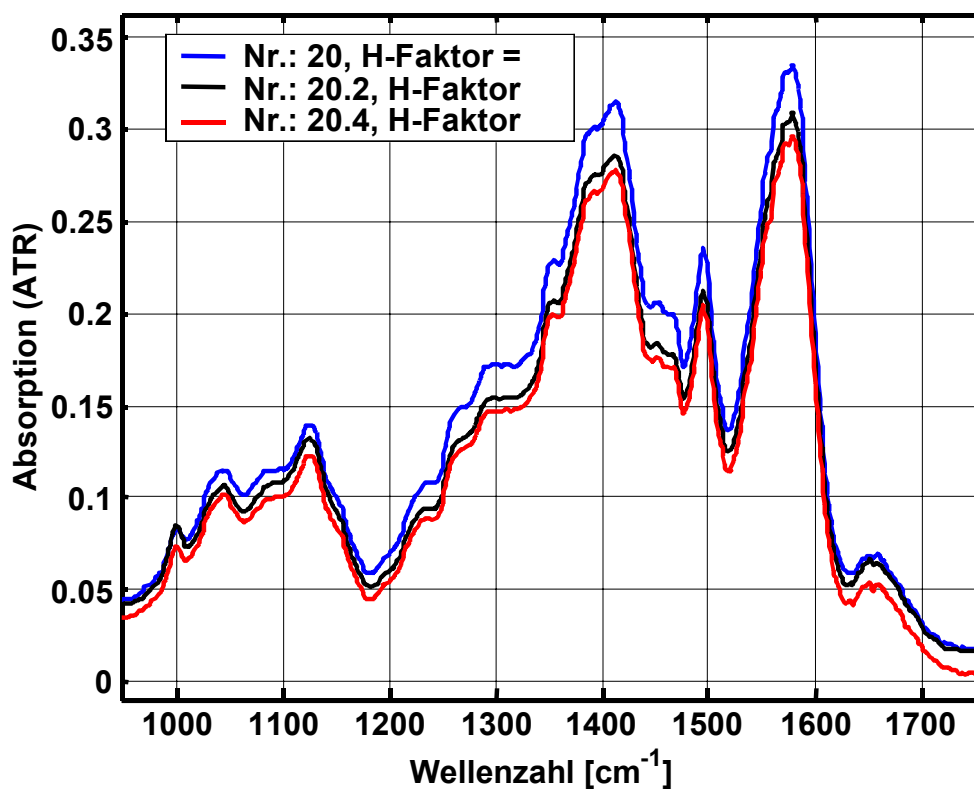


Abbildung 55. Unterschiedliche Spektren der Kochungen Nr. 20

Abbildung 55 zeigt die ATR-Spektren von drei Kochungen (Kochung Nr. 20) die mit gleichen Kochparametern durchgeführt wurden. Diese Kochungen unterscheiden sich nur durch kleine H-Faktor Abweichungen. Kochung 20 hatte einen etwas höheren H-Faktor als die beiden anderen, deswegen zeigt auch das Spektrum eine größere Absorption, d.h. die Konzentration der gelösten Stoffe ist höher. Die anderen zwei Spektren von Kochungen 20.2 und 20.4 sind fast identisch bei annähernd gleichem H-Faktor. Aus dem Vergleich der Infrarotspektren der Schwarzlauge dieser Kochungen ergibt sich, dass die Kochungen reproduzierbar sind und dass der Fehler deutlich kleiner ist als die Variation zwischen Kochungen mit unterschiedlichen Kochparametern.

4.3.3 Einfluss der Kochparameter auf die quantitative Zusammensetzung der Schwarzlauge

Zur Untersuchung der quantitativen Zusammenhänge wurden die Kochparameter mit charakteristischen Absorptionsbanden korreliert. Dazu wurde ein lineares Modell berechnet und die Größe der Einflussfaktoren \mathbf{a} bestimmt:

$$Int(y) = a_0(y) + a_{Holz}(y) \cdot x_{Holz} + a_{Alkali}(y) \cdot x_{Alkali} + a_{Temp}(y) \cdot x_{Temp} + a_{Zeit}(y) \cdot x_{Zeit}$$

Gleichung [39]

$$\begin{aligned} Int &= \text{Intensität} \\ a_0 &= \text{Schnittpunkt mit der Ordinatenachse} \\ a_{Holz}, a_{Alkali}, a_{Temp}, a_{Zeit} &= \text{Einflußfaktoren der Eucalyptusmenge,} \\ &\quad \text{Alkalimenge, Temperatur und Zeit} \end{aligned}$$

Die Intensität jeder Absorptionsbande ($Int(y)$) wurde durch Integration über entsprechenden (2) Wellenzahlbereich bestimmt.

Die Eingangsgrößen wurden nach dem Minimum – Maximum Verfahren normiert um ihre Vergleichbarkeit zu ermöglichen:

$$X_{normiert} = \frac{X_i - X_{min}}{X_{max} - X_{min}}$$

Gleichung [40]

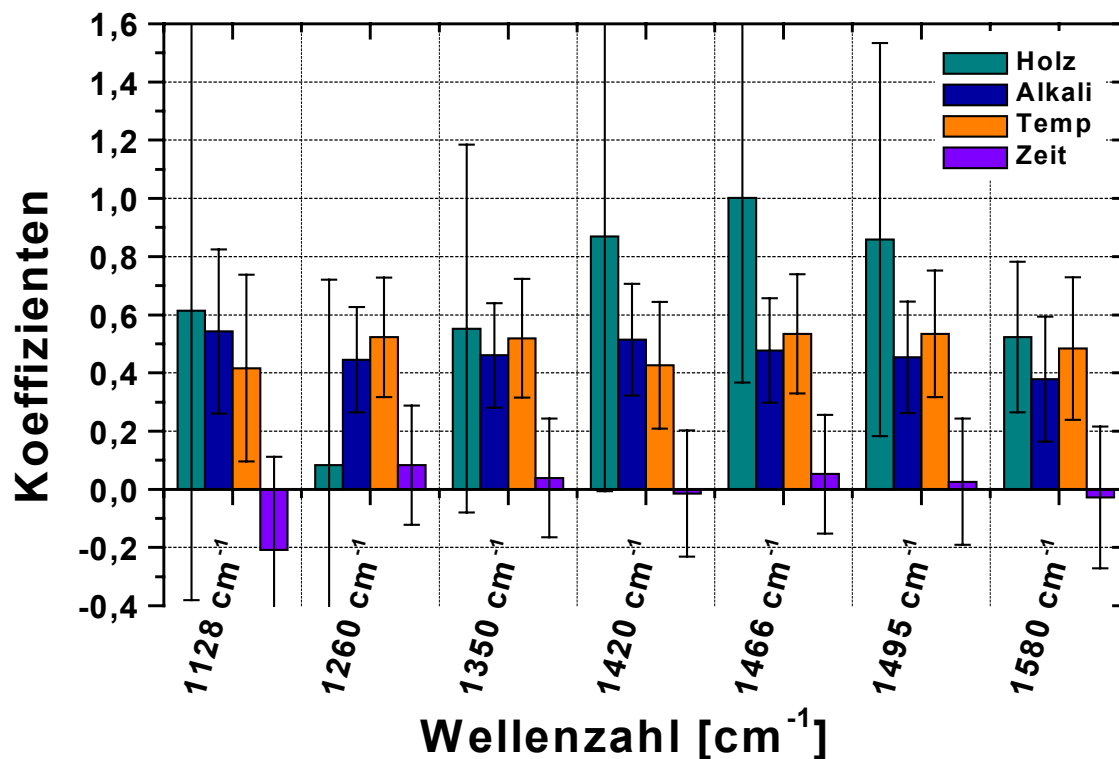


Abbildung 56. Koeffizienten der Kochparameter für die Absorptionslinien der Schwarzlauge

In Abbildung 56 sind die Korrelationen zwischen den Kochparametern und den wichtigsten Absorptionsbanden der Schwarzlauge anhand der Koeffizienten zusammengestellt. Am stärksten variieren die Absorptionsbanden mit der Eucalyptusmenge, Alkalimenge und Temperatur. Alle drei Parameter korrelieren positiv. Sowohl die Korrelation mit der Holzzusammensetzung als auch mit der Kochzeit sind mit einem sehr großem Fehler behaftet. Der Fehler beim Holz wird durch die unterschiedliche chemische Zusammensetzung der beiden Holzsorten verursacht (siehe Kapitel 4.3.1). Die positive Korrelation von Temperatur und Alkalimenge gibt die bekannte Tatsache wieder, dass mit beiden Größen der Aufschlussgrad des Holzes zunimmt. Die Kochzeit hat hingegen nur einen geringen Einfluss auf die Zusammensetzung der Schwarzlauge. Möglicherweise ist die Delignifizierung noch vor dem Kochungsende weitgehend abgelaufen, weswegen die Korrelation mit den Banden nicht signifikant ist.

4.3.3.1 Korrelation einzelner Molekülgruppen

Aromatischer Ring: 1475–1520 cm^{-1}

In Abbildung 57 wird die Korrelation der Aromatenbanden (1475 cm^{-1} – 1520 cm^{-1}) mit den Kochparametern dargestellt bei jeweils konstanter Alkalimenge.

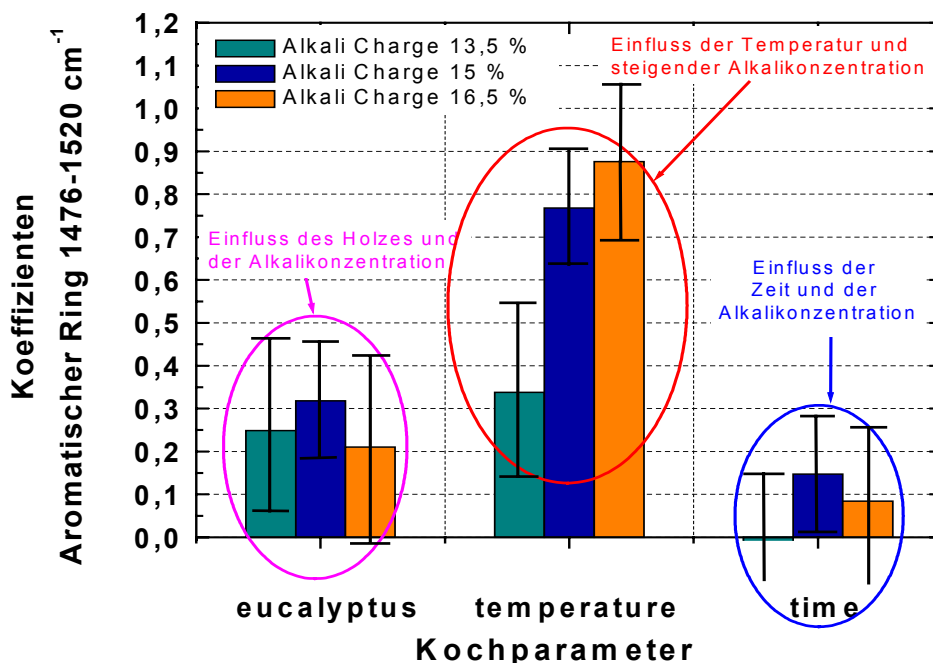


Abbildung 57. Korrelation der Aromatenbanden (1475 cm^{-1} – 1520 cm^{-1}) mit den Kochparametern; Erläuterung des Einflusses von konstanter Alkalimenge auf die Intensität der Bande

Deutlich ist zu erkennen, dass mit zunehmender Alkalimenge der Einfluss der Temperatur auf das Kochergebnis steigt, während die Korrelation zur Holzzusammensetzung und zur Kochzeit sich wenig verändert. Dies kann damit erklärt werden, dass die Delignifizierungsgeschwindigkeit sich mit der Temperatur zwar erhöht, der Delignifizierungsgrad, der hier mittelbar über das gelöste Lignin gemessen wird, sich nur dann erhöhen kann, wenn auch eine ausreichende Menge Alkali für die Reaktion vorhanden ist.

In Abbildung 58 wird die Korrelation der Alkalibande mit den Kochparametern bei konstanter Zeit dargestellt.

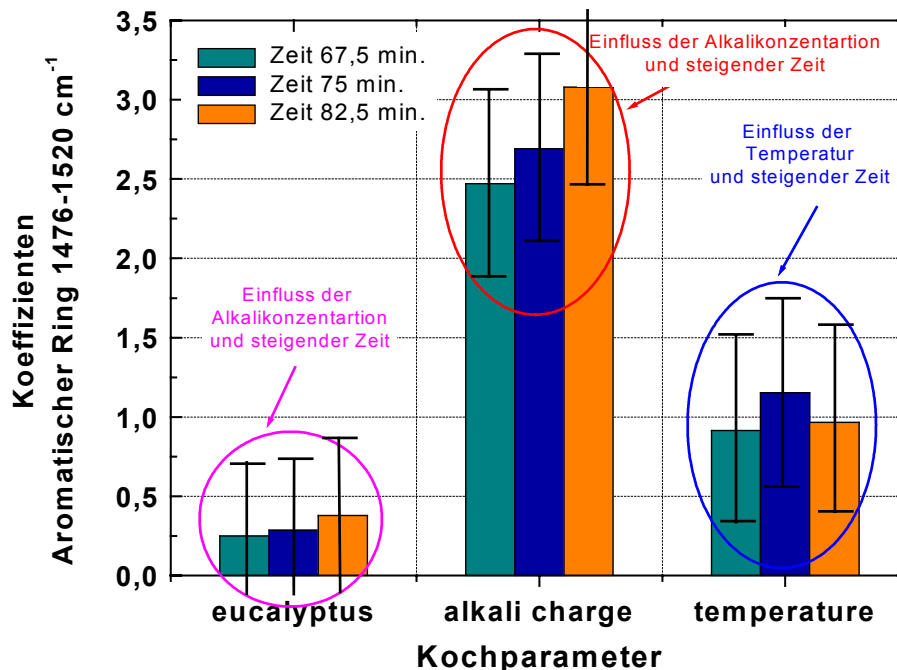


Abbildung 58. Korrelation der Aromatenbande (1475 cm^{-1} – 1520 cm^{-1}) mit den Kochparametern; Erläuterung des Einflusses von konstanter Zeit auf die Intensität der Bande

Es zeigt sich, dass die Alkalimenge den höchsten Einfluss auf den Delignifizierungsgrad hat, die mit längerer Kochzeit leicht zunimmt. Dies kann damit erklärt werden, dass der Delignifizierungsgrad stark von der zur Verfügung stehenden Alkalimenge abhängig ist.

Der Einfluss der Holzzusammensetzung und Temperatur ist gering.

Aus beiden Abbildungen wird der überragende Einfluss der Alkalimenge auf den Delignifizierungsgrad deutlich. Grund dafür ist, dass die Reaktion nicht mit einem Alkaliüberschuss gegenüber dem abzubauenen Lignin durchgeführt wird. Damit soll ein zu starker Kohlenhydratabbau verhindert werden, der ebenfalls mit zunehmender Alkalimenge sich erhöhen würde.

Ethergruppen 1466 cm^{-1}

Bei der Untersuchung der Schwarzlaugespektren werden die Ethergruppen den Abbaureaktionen zugeordnet. Mit der Intensität der Bande bei 1466 cm^{-1} korrelieren die Temperatur und die Alkalimenge sehr stark. Beide Größen beschleunigen die Abbau-

reaktionen, sodass die Konzentration der Abbauprodukte zunimmt. Die zunehmende Alkalimenge erhöht gleichzeitig den Abbaugrad der Kohlenhydrate.

Die Holzzusammensetzung korreliert stark positiv mit der Bande. Dies kann damit erklärt werden, dass abhängig von der Holzart Stoffe mit Ethergruppen mit unterschiedlicher Zusammensetzung und Konstitution in der Schwarzlauge enthalten sind.

Ionisierte Carbonsäuren 1520–1630 cm^{-1}

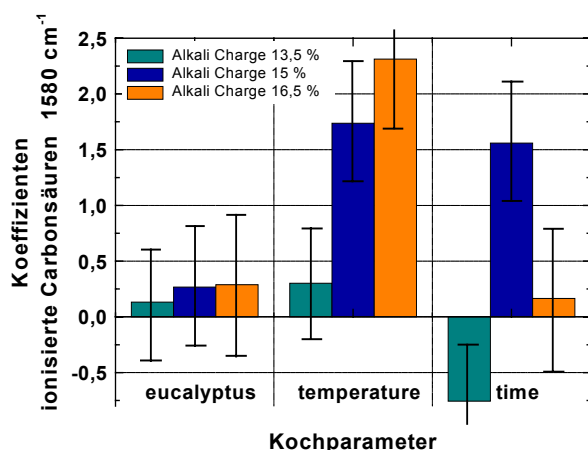


Abbildung 59a

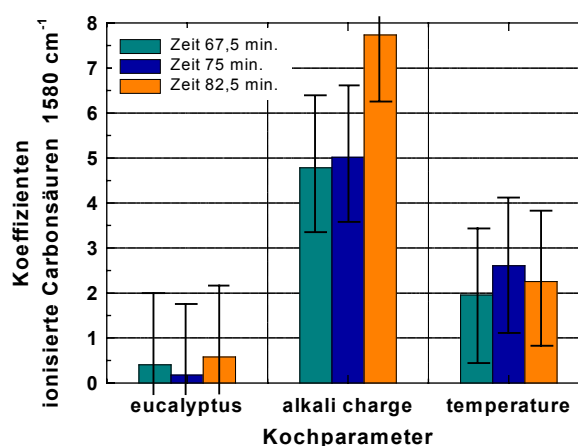


Abbildung 59b

Abbildung 59. Korrelation des Carbonsäurepeaks ($1520\text{--}1630\text{ cm}^{-1}$) mit den Kochparametern: a). konstante Alkalimenge b). konstante Kochzeit

In Abbildung 59 sind die Koeffizienten für den Zusammenhang zwischen den ionisierten Carbonsäuren ($1520\text{--}1630\text{ cm}^{-1}$) und den Kochparametern dargestellt. Die Bande der ionisierten Carbonsäuren korreliert positiv mit Temperatur und Alkalimenge. Vor allem zeigt sich eine deutliche Wirkung der steigenden Alkalikonzentration auf die Konzentration der ionisierten Carbonsäuren. Dies bedeutet, dass die Weiterreaktionen der Ligninabbauprodukte zu Arylcarbonsäuren mit zunehmender Temperatur und Alkalimenge stark beschleunigt werden. Die Eucalyptusmenge und Kochzeit haben keinen signifikanten Einfluss auf diese Reaktionen.

Die Eucalyptusmenge und Temperatur haben den größten Einfluss auf die Konzentration der undissoziierten Arylcarbonsäuren. Beide Parameter korrelieren positiv mit der Bande. Die Alkalimenge hat auf die Konzentration dieser Stoffe keinen Einfluss. Aus den Verschiebungen der Maxima ist jedoch erkennbar, dass wie zu erwarten, die Kochung von Eucalyptus- und Pinienholz zu unterschiedlichen Abbauprodukten führt.

Alkoholgruppen 1010–1181 cm^{-1}

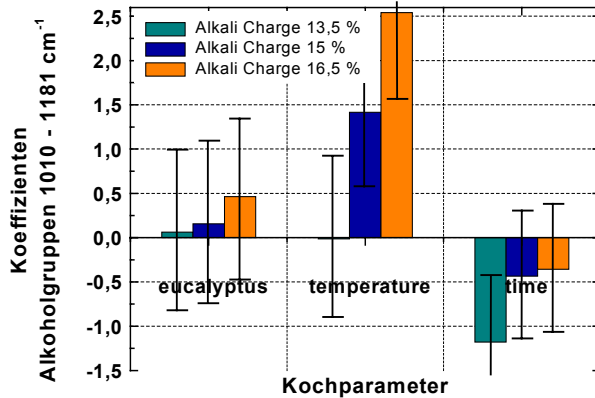


Abbildung 60a

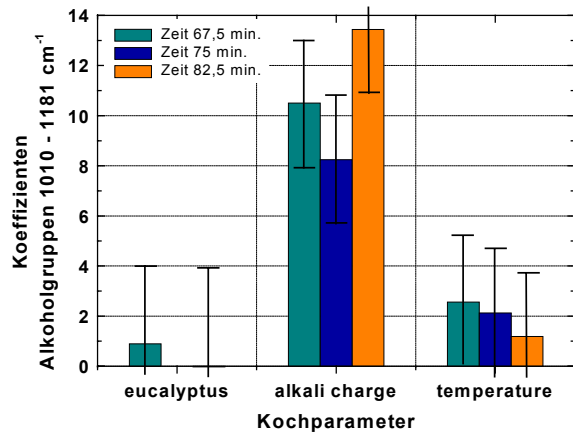


Abbildung 60b

Abbildung 60. Korrelation der Alkoholgruppen (1010–1181 cm^{-1}) mit den Kochparametern: a). konstante Alkalimenge; b). konstante Kochzeit

Abbildung 60 zeigt die Korrelationskoeffizienten der Alkoholgruppen (1010–1181 cm^{-1}) mit den Kochparametern. Alkoholgruppen entstehen vor allem bei den Abbaureaktionen der Kohlenhydrate und des Lignins. Mit der Intensität der Bande korrelieren stark Temperatur und Alkalimenge. Die Korrelation beschreibt die bekannte Abhängigkeiten der Reaktionsgeschwindigkeit und das Abbaugrades von der Temperatur und Alkalimenge. Die Holzmischung und die Zeit der Kochung haben wie in den anderen Fällen keinen signifikanten Einfluss auf die Intensität der Bande.

4.4 Das Trennverfahren

4.4.1 Die Ausfällungsmassen

4.4.1.1 Erklärung des Ausfällungsverhaltens

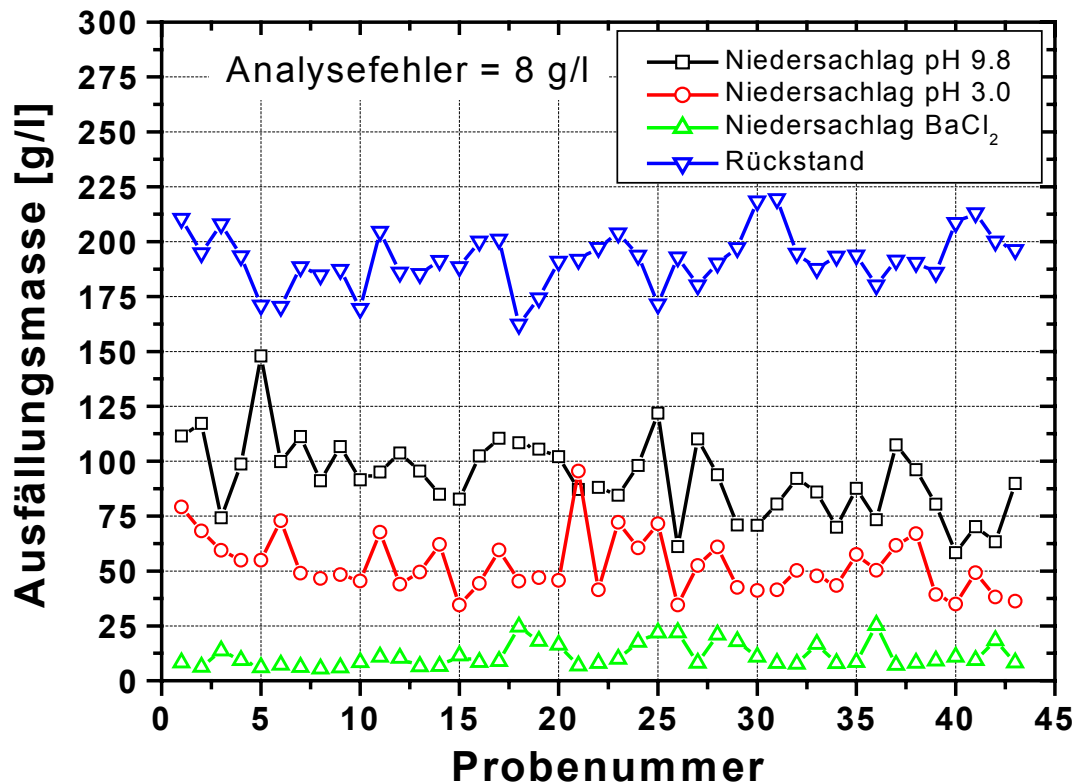


Abbildung 61. Ergebnisse der stufenweisen pH Trennung der Schwarzlaug anhand der Masse des ausgefallenen Niederschlags

In Tabelle 1 im Anhang und Abbildung 61 sind die Ergebnisse des Trennverfahrens zusammengestellt. Abbildung 61 zeigt eine grafische Darstellung der Massen der verschiedenen Ausfällungsstufen: *pH 9,8*; *pH 3,0*; *BaCl₂* und des *Rückstands*. Bei der Entwicklung des Trennverfahrens wurden zusätzlich noch zwei Ausfällungsstufen geprüft: *pH-Stufe 9,0* und *8,0*. Bei diesen pH-Werten sind aber geringe Mengen des Niederschlags ausgefallen, sie sind daher nicht in der Graphik dargestellt. Die Massen der BaCl₂-Ausfällungen liegen im Fehlerbereich von 8,0 Gramm pro Liter und werden deswegen nicht ausgewertet. Bei allen Proben ist Masse der Fällung bei *pH 9,8* größer als bei *pH 3,0*. Die höchste Ausfällung bei *pH 9,8* zeigte die Probe Nr. 22, die mit dem

höchsten H-Faktor (2759) gekocht wurde. Sie enthält daher auch die größte Menge an Ligninprodukten.

4.4.1.2 Bemerkung zur Stabilität der Laugen

Für die Analyse der Produktionslaugen ist die Untersuchung der Stabilität der Proben wichtig um unerwünschte Ungenauigkeiten der Analyse durch zu verhindern. Deswegen wurden gleich nach der Anlieferung der Proben in München sofort die MIR - Spektren aufgenommen. Um den Einfluss der Lagerung zu untersuchen, wurden alle Proben später noch zwei weitere Male mit derselben Methode gemessen. Die erste Messung erfolgte nach zwei Monaten nach der Anlieferung und die zweite ein Jahr später. Ein Beispiel einiger von diesen Proben zeigen Abbildung 62 und Abbildung 63.

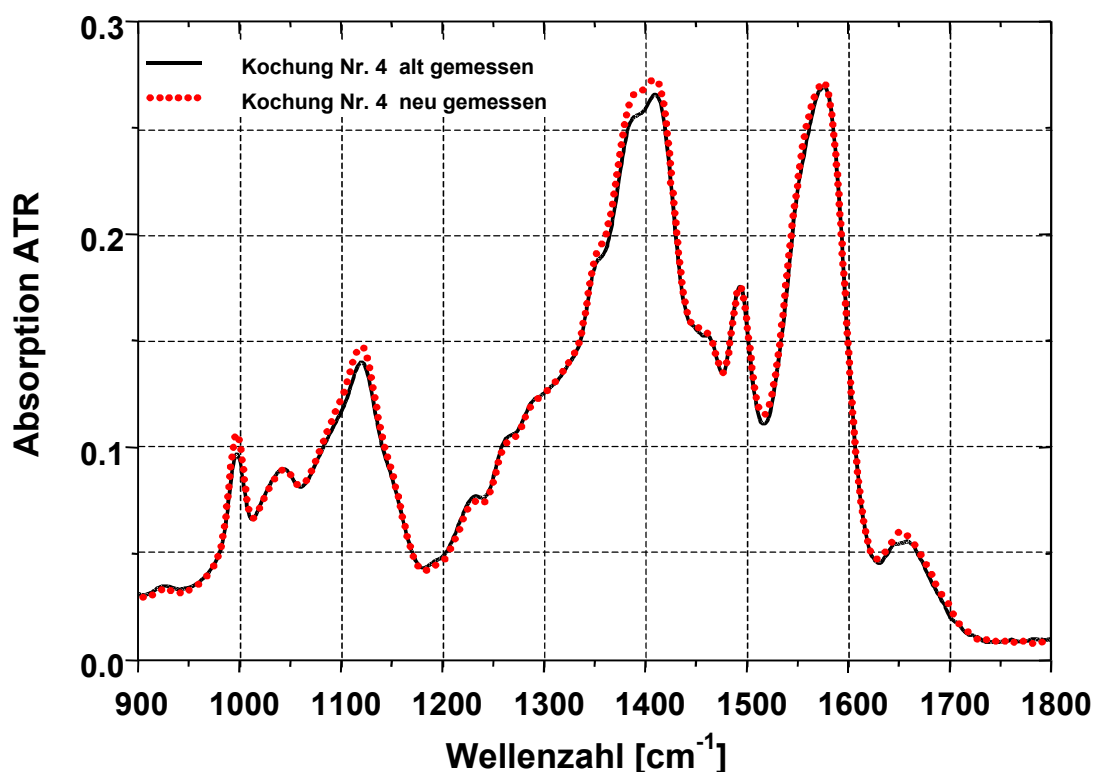


Abbildung 62. ATR-Spektren der Kochung Nr. 4 mit 2-monatigem Zeitabstand gemessen

In Abbildung 62 werden ATR-Spektren der Kochung Nr. 4 dargestellt, die mit 2-monatigem Zeitabstand gemessen wurden. Diese Spektren zeigen keine chemischen Änderungen, die durch Lagerung verursacht wurden.

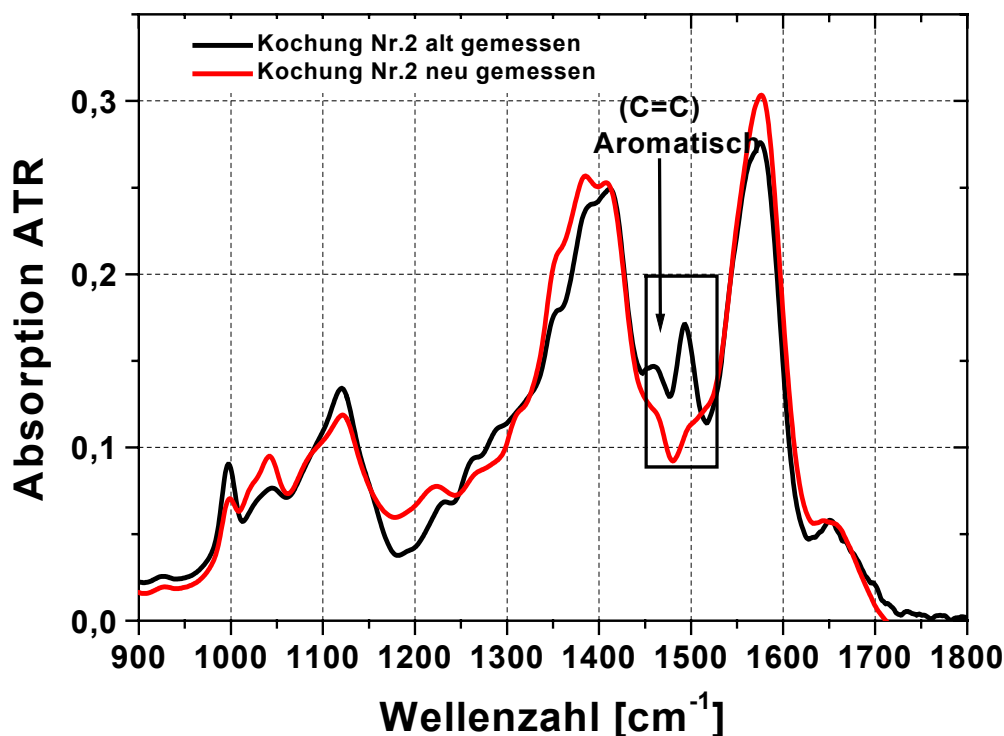


Abbildung 63. ATR-Spektren von der Probe Nr.2 neu und nach einem Jahr gemessen

In Abbildung 63 werden die Spektren der Kochung Nr. 2 abgebildet, die mit einjährigem Abstand gemessen wurden. Am Fehlen der Absorptionsbande bei 1500 cm⁻¹ kann man erkennen, dass die aromatischen Verbindungen in dieser Probe nicht mehr enthalten sind. Diese Verbindungen sind wahrscheinlich durch Reaktionen der Schwarzlauge abgereagert. Das Aufbrechen des aromatischen Rings kann durch eine Oxidation erfolgen. Die Ethergruppen aromatischer Verbindungen bilden leicht unter Einwirkung von Sauerstoff aus der Luft photolytisch Peroxide, die in der Lage sind, die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen des aromatischen Ringes anzugreifen. Das entstandene Epoxid spaltet sich durch Reaktion mit H⁺ und OH⁻ unter Bildung von Alkoholen.⁷⁶ So wird die chemische Zusammensetzung der Schwarzlauge verändert.

4.4.1.3 Korrelationen zu den Kochparametern

Um das Korrelationsverhältnis der Ausfällungsmassen mit den Kochparametern zu untersuchen, wurde ein lineares Modell benutzt (Gleichung [41]).

$$y = a_0(y) + a_{\text{Holz}}(y) \cdot x_{\text{Holz}} + a_{\text{Alkali}}(y) \cdot x_{\text{Alkali}} + a_{\text{H-Faktor}}(y) \cdot x_{\text{H-Faktor}}$$

Gleichung [41]

y = Masse der Ausfällung
 a_0 = Schnittpunkt mit der Ordinatenachse
 $a_{\text{Holz}}, a_{\text{Alkali}}, a_{\text{H-Faktor}}$ = Einflußfaktoren der Eucalyptusmenge, Alkalimenge und des H – Faktors

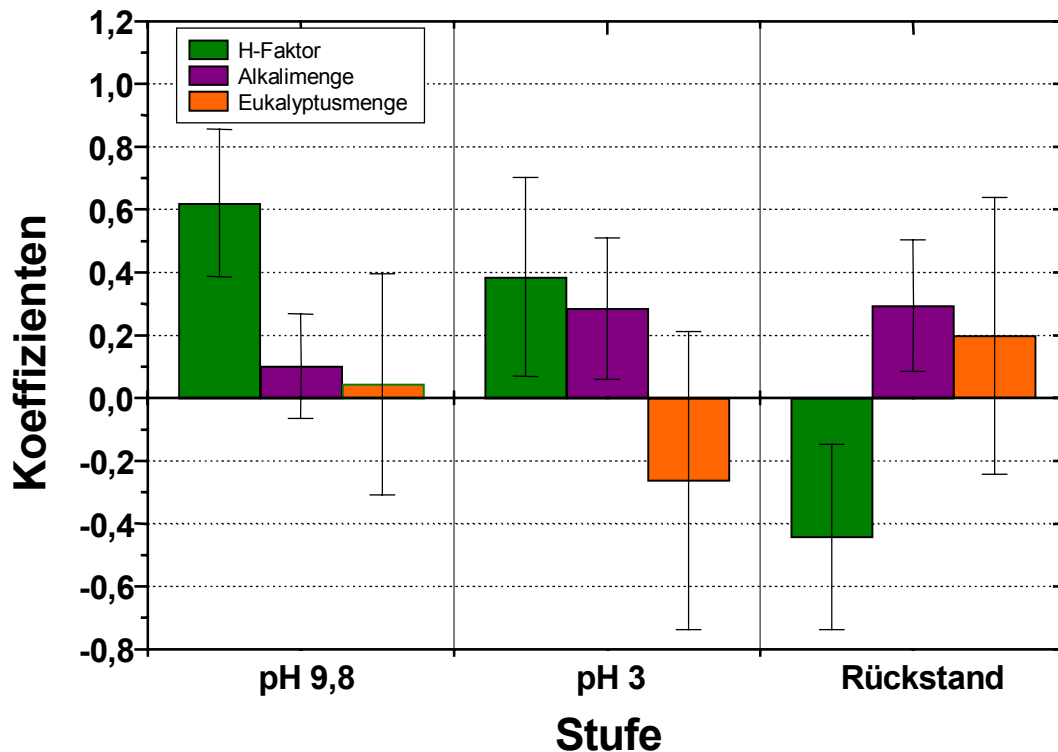


Abbildung 64. Einflussfaktoren der Korrelationen zwischen den Kochparametern und den Massen der Ausfällung

In Abbildung 64 sind die Koeffizienten der Korrelation zwischen den Kochparametern (H-Faktor, Alkali- und Eucalyptusmenge) und der ausgefallenen Massen (*pH* 9,8, *pH* 3,0 und dem Rückstand) abgebildet.

Aus dieser Graphik wird entnommen, dass die Masse der *pH*-Stufe 9,8 und der H-Faktor positiv korrelieren. Bei der *pH* 3,0 Stufe korrelieren sowohl der H-Faktor als

auch die Alkalimenge positiv mit den Massen. Dies entspricht der schon bekannten Tatsache, dass mit zunehmenden H-Faktor und Alkalimenge die Menge des gelösten Lignins und der Abbauprodukte aus der Peeling-Reaktion ansteigen.

Die Masse des Eindampfrestes nimmt mit dem H-Faktor ab und mit der Alkalimenge zu. Der Rückstand enthält keine Ligninprodukte mehr, weil diese bereits in den ersten beiden Reaktionsstufen ausgefallen sind. Eucalyptus enthält mehr Cellulose und Hemicellulose als Pinie, so dass es theoretisch mehr Abbauprodukte der Kohlenhydrate im Rückstand geben sollte.

Der auffallend große Fehler der Koeffizienten bei der Modellberechnung, insbesondere die Korrelation zur Holzzusammensetzung kann wie folgt entstanden sein:

1. Experimenteller Fehler (ca. 10%) bei der Ausfällungsanalyse. Die Vorgehensweise der Ausfällung wurde in Kapitel 3.2.3 beschrieben. Bei folgenden Teilschritten treten experimentelle Fehler auf:
 - Titration (Bürettenfehler und Messfehler bei der pH-Messung $\pm 0,1$ pH)
 - Wägefehler
 - Verluste bei der Umfüllung von den Zentrifugiergläschen in die Tiegel
 - Trocknen: die Proben sind stark hygroskopisch und können schnell wieder Wasser aufnehmen.
2. Variation der Ausgangssubstanzen. Mit der Holzzusammensetzung variiert die Masse der eingebrachten Ausgangssubstanzen (Lignin, Hemicellulosen), die zudem noch unterschiedliche chemische Zusammensetzungen und Molekulargewichte haben, sehr stark. Während der Kochreaktion entstehen daher Abbauprodukte mit unterschiedlichen Molekulargewichten und Konzentrationen, so dass mit erheblichen Abweichungen von der hier unterstellten linearen Korrelationen zu rechnen ist.
3. Im Rückstand sind die gesamten anorganischen Substanzen enthalten, die nicht mit den Kochparametern korrelieren.

4.4.2 Qualitative Analyse der Spektren

Die qualitative Analyse gibt Auskunft über die in den Proben enthaltenen funktionellen Gruppen der einzelnen Moleküle. Daraus können Rückschlüsse auf die Zusammensetzung der Probe und somit auf den Reaktionsverlauf der Kochung gezogen werden.

4.4.2.1 Auswirkung des pH-Werts auf die Trennung

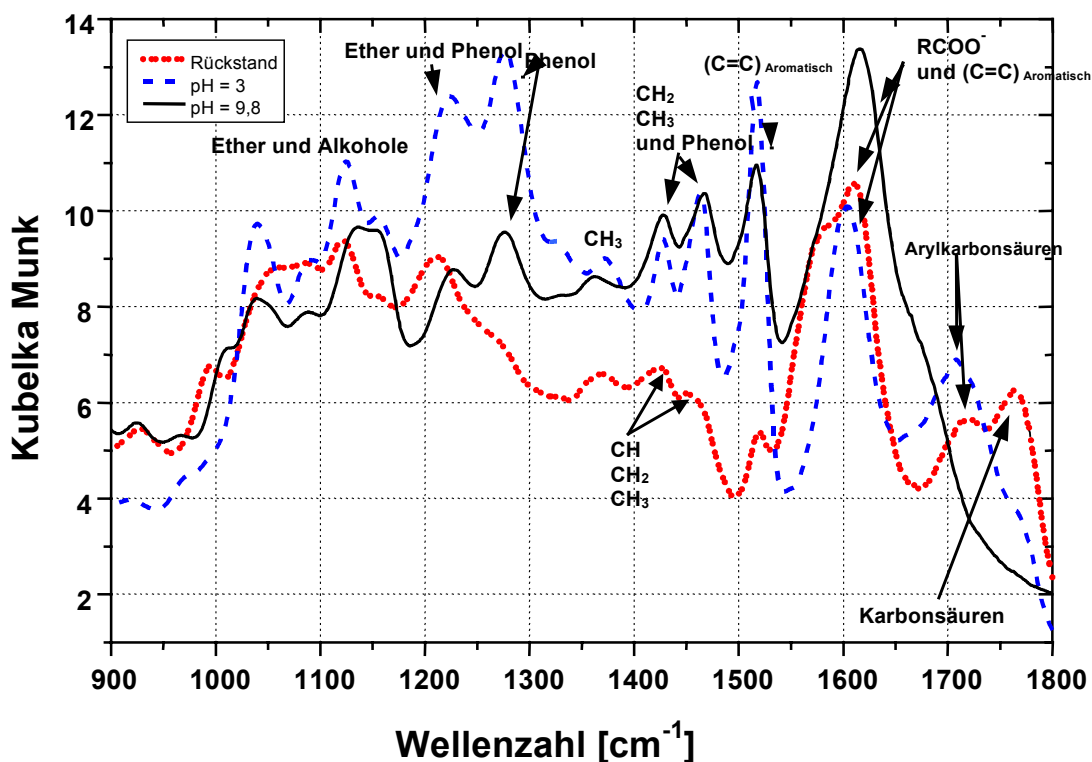


Abbildung 65. DRIFT-Spektrum von der Probe Nr. 21

Bei $pH = 9,8$ erscheinen alle Arylkarbonsäuren als Salze bei 1620 cm^{-1} . Bei hohen pH -Werten liegt das Dissoziationsgleichgewicht auf Seiten der ionisierten Formen. Der Niederschlag, der bei der Stufe von $pH = 9,8$ ausgefallen ist, enthält aromatische Ringe mit ionisierten Carbonsäuren und Methoxygruppen als Substituenten. Bei $pH = 3,0$ werden neben dissoziierten Arylkarbonsäuren auch neutrale Arylkarbonsäuren ausgefallen (Bande bei 1700 cm^{-1}). Bei diesem pH Wert fallen Moleküle aus, die aromatische Ringe, substituiert mit Alkohol-, Ether- und Methylgruppen sowie mit neutralen Carbonsäuren, enthalten. Im *Eindampfrestand* sind ebenfalls Arylkarbonsäuren und aliphatische Carbonsäuren (1720 cm^{-1} und 1750 cm^{-1}) sowie Aromaten in geringen Mengen enthalten. Die Peaks der Aromaten (1520 cm^{-1}) und der Phenole (1220 cm^{-1} , 1420 cm^{-1} und 1450 cm^{-1}) sind deutlich kleiner geworden (Abbildung 65).

4.4.2.2 Abhängigkeit der Zusammensetzung von den Kochparametern

Einfluss der Holzmischung

Bei der pH-Stufe 9,8

Der Vergleich zweier DRIFT-Spektren (Abbildung 66) mit 20% und 100% Eucalyptus für die Ausfällung bei pH 9,8 zeigt, dass sich die Chemie der Substituenten am aromatischen Ring stark ändert.

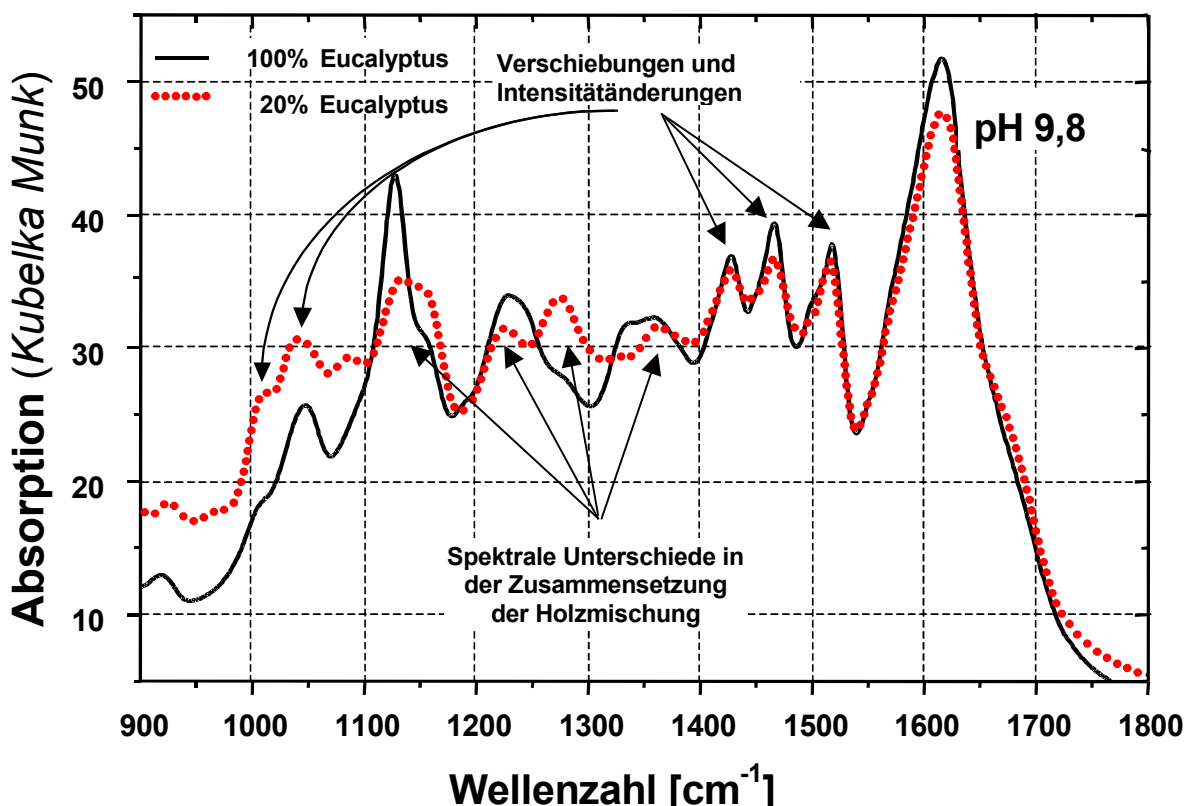


Abbildung 66. DRIFT-Spektren der Proben Nr. 39(—) und Nr. 28(•••) bei pH 9,8

Bei den Wellenzahlen zwischen 1400 cm^{-1} und 1700 cm^{-1} zeigen sich neben den Unterschieden in der Intensität auch die schon früher erwähnten Verschiebungen der Maxima. Die Erklärung dafür wurde schon in Kapitel 4.3 bei der Analyse der Schwarzlauge diskutiert. Die Unterschiede werden deutlicher im Bereich von 1000 cm^{-1} - 1400 cm^{-1} , wo die Ringsubstituenten absorbieren. Bei 100% Eucalyptus sind die Peaks bei 1110 cm^{-1} (Alkoholgruppen), 1215 cm^{-1} (Phenolgruppen) und 1350 cm^{-1} (C-H Grup-

pen) viel größer als bei der Holzmischung von 20% Eucalyptus. Dafür sind die Peaks bei 1000 cm^{-1} (C=C; Phenolring), 1090 cm^{-1} (sekundäre Alkoholgruppen) und 1260 cm^{-1} (Phenol: $\nu(\text{C}-\text{O})$) kleiner. Der Grund für diese Veränderungen ist der unterschiedliche Ligninaufbau von Laub- und Nadelhölzern (siehe Kapitel 2.1.2.3). Diese Unterschiede sind sowohl in der Spektren der Schwarzlauge als auch in den Spektren der einzelnen Fraktionen der Ausfällung deutlich zu erkennen (siehe Kapitel 4.3).

Bei der pH-Stufe 3

Der Einfluss der Eucalyptusmenge auf die Zusammensetzung der Niederschläge, die bei pH 3 ausgefallen sind, ist in Abbildung 67 dargestellt.

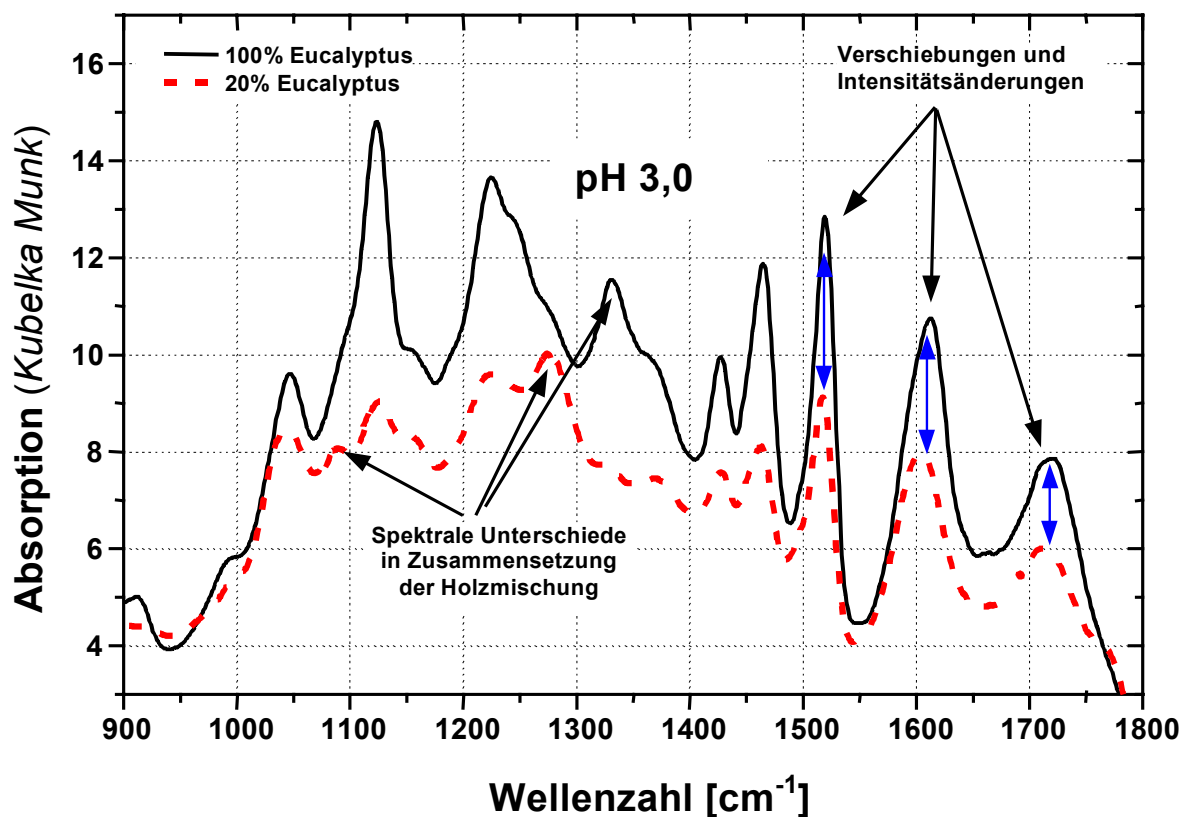


Abbildung 67. DRIFT-Spektren der Proben Nr. 39(—) und Nr. 28(•••) bei pH 3,0

Die Banden bei 1110 cm^{-1} (Alkoholgruppen), 1220 cm^{-1} (Phenol, aromatische Verbindung), 1310 cm^{-1} (C–OH) und 1390 cm^{-1} (–CH₃) nehmen mit der Eucalyptusmenge zu. Eine Bande erscheint bei 1250 cm^{-1} (Aryl–OR) für das Spektrum mit 100% Eucalyptus

und diese bedeckt die Linie von 1290 cm^{-1} (C–O; C–OH). Das Ergebnis kann ähnlich wie bei der Ausfällung bei $\text{pH } 9,8$ interpretiert werden. Die Peaks zwischen 1000 cm^{-1} und 1400 cm^{-1} zeigen leichte Veränderungen bei ihren Maxima. Der Grund dieser Veränderungen wurde schon bei der Analyse der pH Stufe 9,8 diskutiert.

Rückstand

In Abbildung 68 ist der Einfluss der Holzzusammensetzung auf den Eindampfrest abgebildet. Die größten Änderungen mit der Holzzusammensetzung sind im Bereich von Alkohol- und Methylgruppen (1000 cm^{-1} bis 1300 cm^{-1}) zu erkennen.

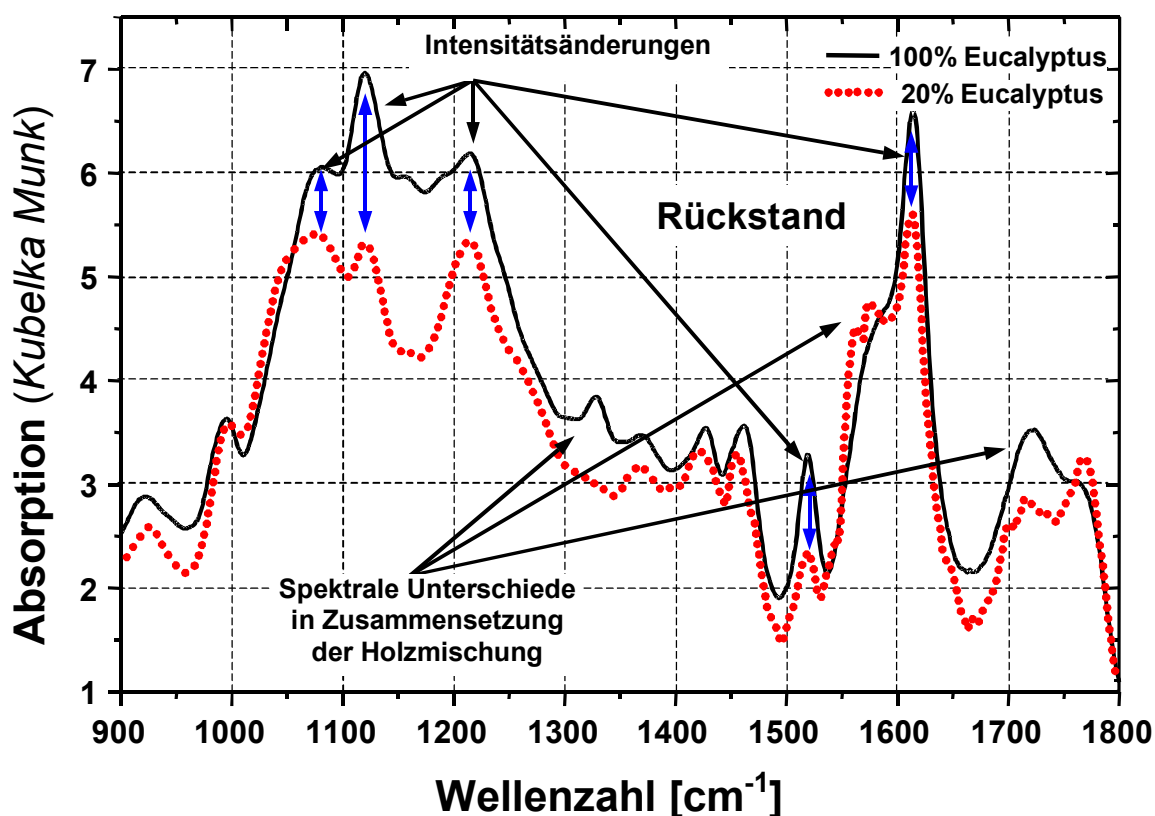


Abbildung 68. DRIFT-Spektren der Proben Nr. 39(—) und Nr. 28(•••) für den Rückstand

Die chemischen Veränderungen sind auch im Bereich der Carbonsäuren zu sehen. Da sich die Zusammensetzung der Hemicellulose mit der Holzsorte ändert, sind auch die Produkte der Hemicelluloseabbaureaktion unterschiedlich. Dies zeigt sich in der Form-

änderung der Carbonsäurebanden bei 1310 cm^{-1} und 1560 cm^{-1} (ionisierte Carbonsäuren). Bei den neutralen Carbonsäuren sind zwei verschiedene Peaks zu unterscheiden, der eine bei 1710 cm^{-1} , der größer ist bei 100% Eucalyptus und der andere bei 1760 cm^{-1} , dessen Intensität bei Anwesenheit von Pinienholz größer ist.

Bei $pH\ 9,8$ und bei $pH\ 3,0$ werden Aromaten mit unterschiedlichen Substituenten am aromatischen Ringsystem ausgefällt. Im Rückstand zeigen die unterschiedlichen Carbonsäuren, dass die Holzsorte auch hier Einfluss auf die Art der Abbauprodukte hat. Je nach Holzsorte haben Lignin und die Hemicellulose eine andere Zusammensetzung und die chemischen Reaktionen laufen unterschiedlich ab, was die Zusammensetzung der Schwarzlaugen beeinflusst.

Einfluss des H-Faktors

Um den Einfluss des H-Faktors analysieren zu können, wurden zwei Spektren mit unterschiedlichen H-Faktoren und gleicher Holzzusammensetzung sowie gleicher Alkalimenge miteinander verglichen.

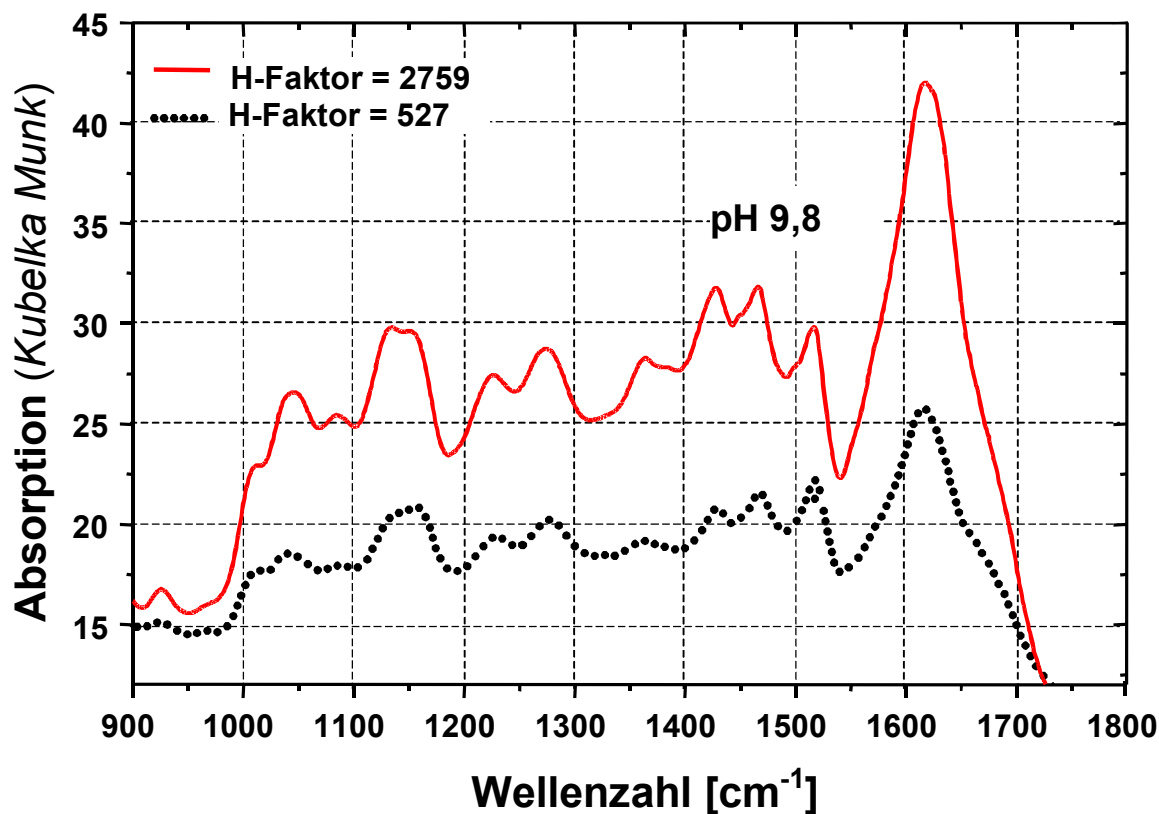


Abbildung 69. DRIFT-Spektren der Proben Nr. 21 (•••) und 22 (—) – Einfluss des H-Faktors auf die Ausfällung bei pH 9,8.

In Abbildung 69 sind die DRIFT-Spektren von den Kochungen Nr. 21 (H-Faktor = 527) und Nr. 22 (H-Faktor 2759) dargestellt wo der Einfluss des H-Faktors auf die Zusammensetzung der Ausfällung bei pH 9,8 abgebildet wurde. Es ist zu sehen, dass mit zunehmendem H-Faktor die Intensität der Spektren stark zunimmt, was schon eine bekannte Tatsache bestätigt, dass durch den zunehmenden H-Faktor das Herauslösen vom Lignin stark beschleunigt wird (siehe Kapitel 4.3.3). Der H-Faktor hat hier keinen Einfluss auf die Aufschlussreaktionen, sondern nur auf den Delignifizierungsgrad.

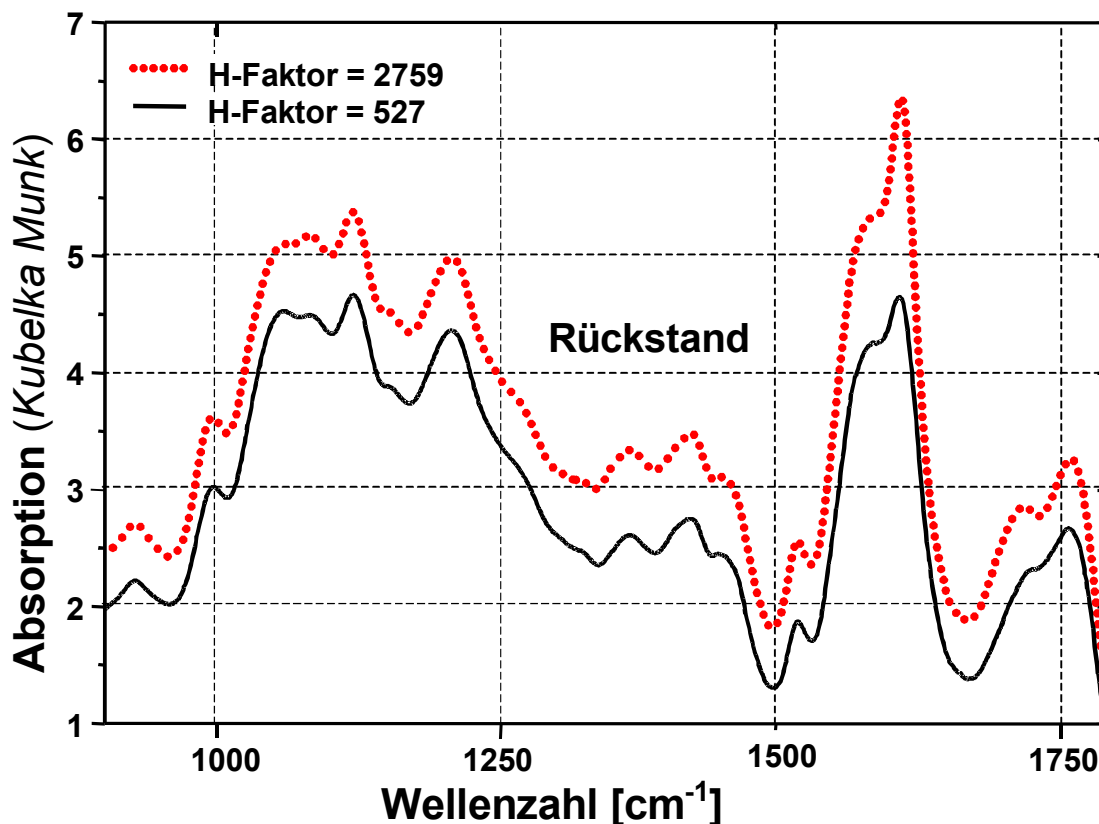


Abbildung 70. DRIFT-Spektren der Proben Nr. 21 (—) und 22 (•••) – Einfluss des H-Faktors auf den Rückstand

In Abbildung 70 sind DRIFT-Spektren von derselben Kochungen Nr. 21 und Nr. 22 dargestellt, in der der Einfluss des H-Faktors auf die Zusammensetzung des *Rückstandes* gezeigt wird. Ähnlich wie bei der *pH-Stufe* 9,8 sind keine chemischen Unterschiede in den Spektren zu sehen. Der H-Faktor hat nur den Einfluss auf die Intensität der Banden, d.h. auf die Konzentration der gelösten Stoffe.

Einfluss der Alkalimenge

Um den Einfluss der Alkalimenge auf einzelne Fraktionen der Ausfällung zu untersuchen, wurden zwei Proben ausgesucht, die eine konstante Holzzusammensetzung und einen ähnlichen H-Faktor besitzen. Die Alkalimenge ist unterschiedlich und beträgt 18% für die Probe Nr. 20/3 und 13,5% für die Probe Nr. 32. Die Spektren sind in Abbildung 71 dargestellt.

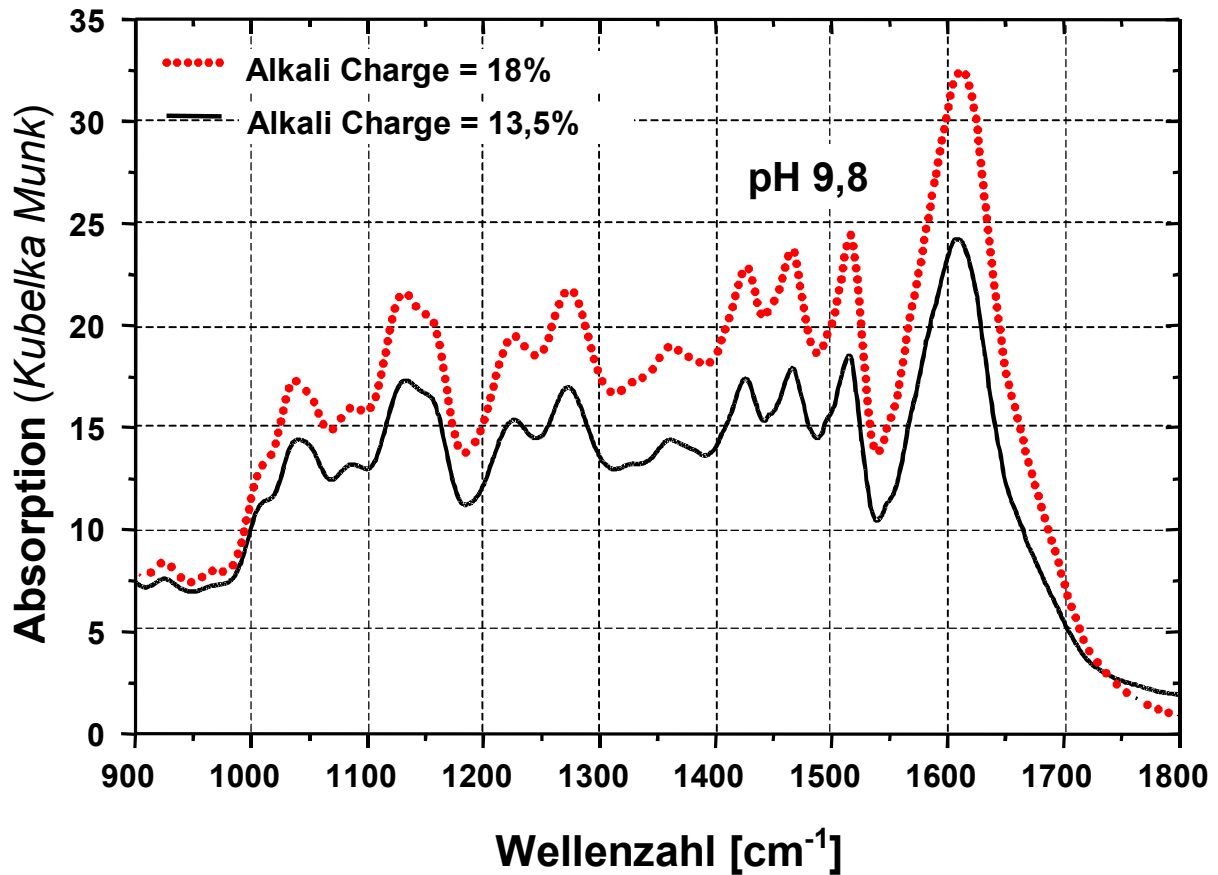


Abbildung 71. DRIFT-Spektren der Proben Nr. 20/3(●●●) und Nr. 32(—) – Einfluss der Alkalimenge auf Ausfällung bei pH 9,8

Deutlich ist zu erkennen, dass mit steigender Alkalimenge die Intensität der Spektren d.h. die Konzentration der gelösten Stoffe zunimmt. Dies bestätigt schon den bekannten Fakt, dass die Alkalimenge den hohen Einfluss auf den Delignifizierungsgrad hat. Gleichzeitig werden in den Spektren keine chemischen Veränderungen festgestellt.

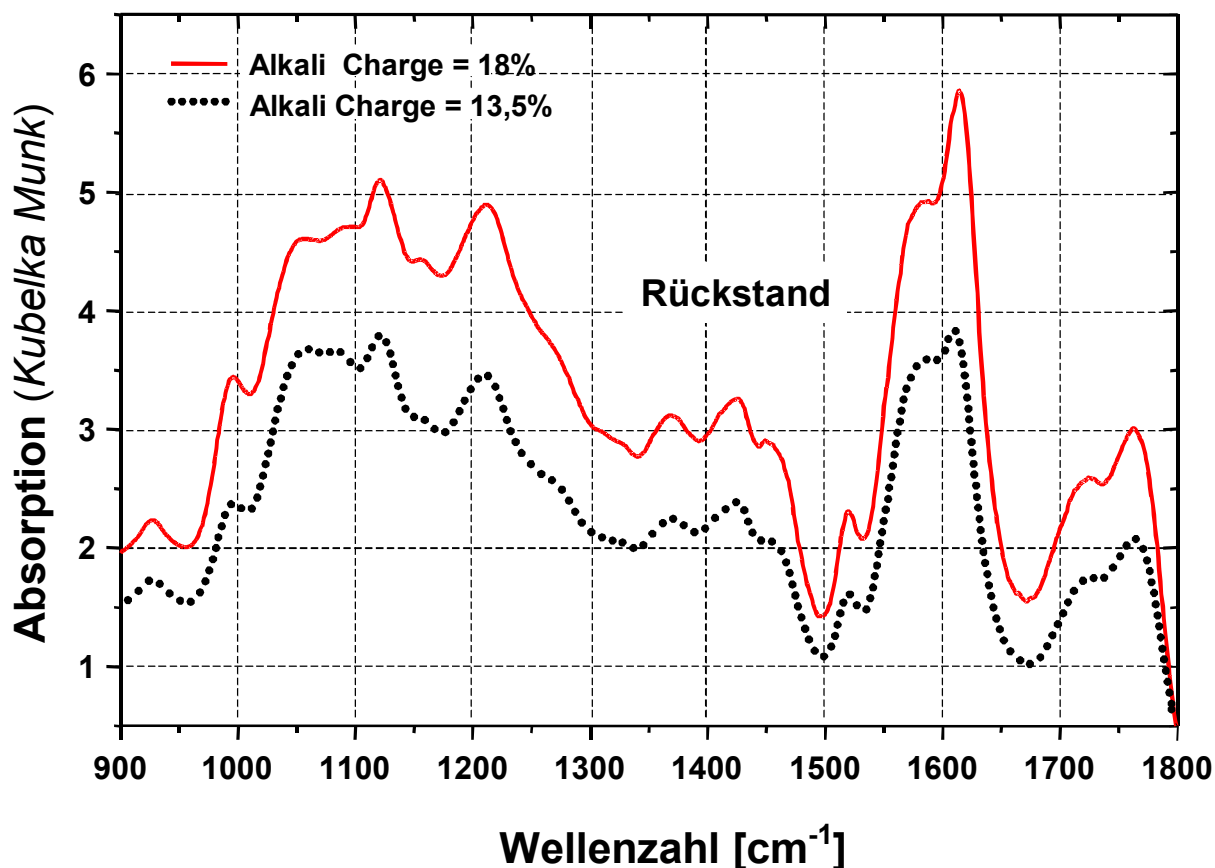


Abbildung 72. DRIFT-Spektren der Proben Nr. 20/3(—) und Nr. 32(•••) – Einfluss der Alkalimenge auf den Rückstand

In Abbildung 72 sind DRIFT-Spektren von derselben Kochungen Nr. 20/3 und Nr. 32 dargestellt, in der der Einfluss der Alkalimenge auf die Zusammensetzung des *Rückstandes* gezeigt wurde. Die Spektren der beiden Ausfällungen zeigen ebenfalls die Unterschiede in der Absorptionsintensität.

4.4.2.3 Vergleich der Meßmethoden DRIFT und ATR

Abbildung 73, Abbildung 74 und Abbildung 75 zeigen jeweils zwei Spektren, die mit den DRIFT- und ATR- Methoden gemessen wurden. Im Wesentlichen werden Änderungen in den Spektren durch die Reaktionen bei der Auflösung in der Natronlauge verursacht. Dieses erleichtert die Zuordnung der Banden.

Zwischen 500 cm^{-1} und 1000 cm^{-1} zeigt das ATR-Spektrum der Schwarzlauge keine Absorptionen. Die Deformationsschwingungen, die in diesem Bereich absorbieren, werden durch die Hydratisierung in wässriger Lösung unterdrückt. Die Bande bei 1650

cm^{-1} wird durch ionisierte Carbonsäuren zugeordnet. Dieser Peak wird beim Auflösen in Natronlauge stark verschoben, weil die ionisierten Carbonsäuregruppen wegen ihrer hohen Polarität stark hydratisiert werden. Eine weitere Ursache für die Verschiebung der Absorptionsbanden ist die Dimerisierung der organischen Carbonsäuren. Bei der Probe $\text{pH } 3$ (Abbildung 74) und im *Eindampfreist* (Abbildung 75) gibt es im festen Zustand neben ionisierten Carbonsäuregruppen (COO^-) auch neutrale Carbonsäuregruppen (COOH). Die Absorptionen dieser COOH -Gruppen verschwinden nach Auflösung in Natronlauge aus dem Spektrum, erwartungsgemäß dissoziieren alle sauren Gruppen. Damit wird deutlich, dass in den Schwarzlaugen im wesentlichen keine Ketone und Aldehyde enthalten sind.

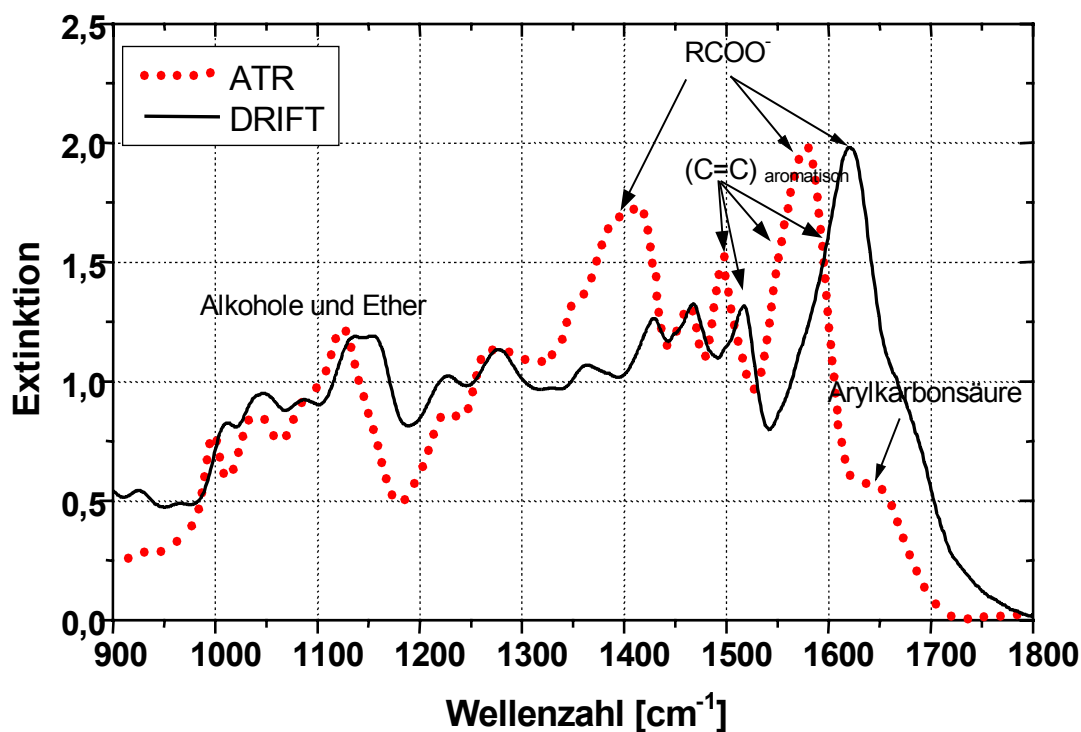


Abbildung 73. DRIFT- und ATR- Spektren bei $\text{pH } 9,8$; Probe Nr. 38

Bei 1280 cm^{-1} liegen im DRIFT-Spektrum Aryletherbindungen und Phenole aufeinander. Im ATR-Spektrum, trennen sich die Banden, da die Phenole hier als Phenolat-Ionen vorliegen.

Alle übrigen Peaks im Spektrum zeigen eine Verschiebung um einige Wellenzahlen. Diese wird durch die Wechselwirkung mit der verdünnten Natronlauge verursacht. Weiterhin tritt folgender Effekt auf: die Heteroatome (hier vorwiegend O) beeinflussen die Bindungskraft und Polarität von Nachbargruppen, wodurch im Infrarotspektrum Lage und Intensität der Absorptionsbanden verändert wird. Eine Hydratisierung der Heteroatome verändert diesen induktiven Effekt, was sich in einer Verschiebung der Absorptionsbande bemerkbar macht.

Bei $pH\ 9,8$ befinden sich im Bereich zwischen 1000 cm^{-1} und 1200 cm^{-1} Alkohole und Ether. Die Banden, die bei ATR unverändert bleiben, sind die Ether Banden (siehe Abbildung 73). Die Alkoholgruppen werden im Gegensatz zu den Ethergruppen in Lösung durch den Lösungsmittelleffekt stark verschoben.

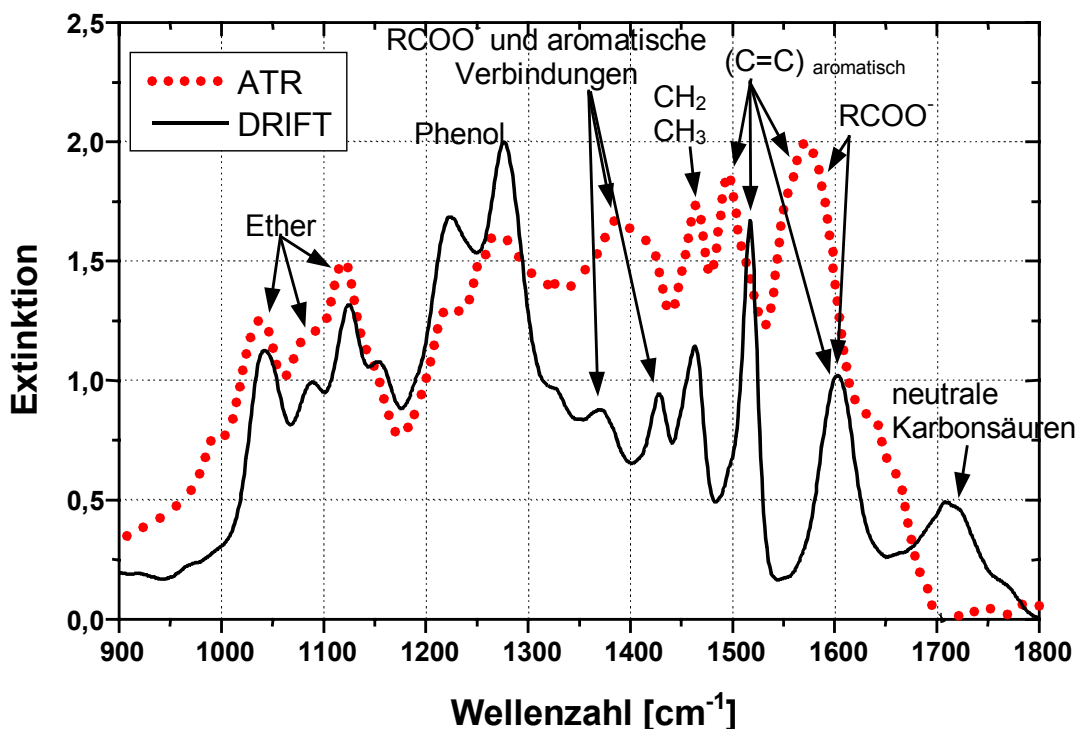


Abbildung 74. DRIFT- und ATR- Spektren bei $pH\ 3$; Probe Nr. 38

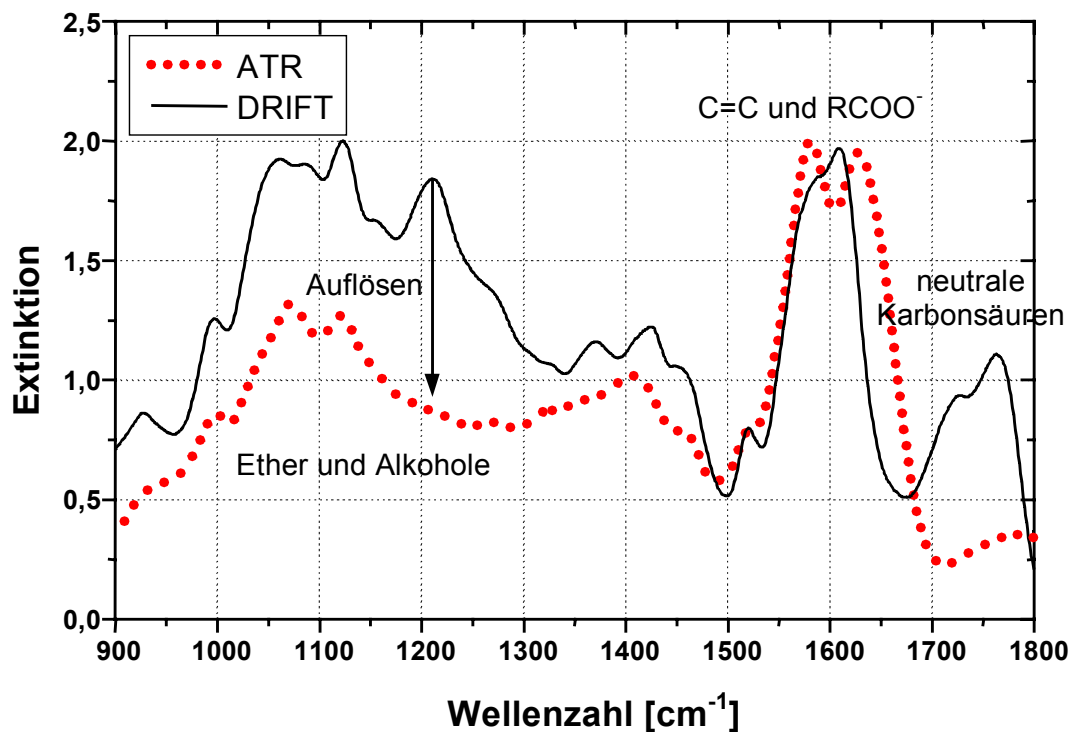


Abbildung 75. DRIFT- und ATR- Spektren für den Rückstand, Probe Nr. 38

Bei den Proben der Stufe $pH\ 3,0$ sind im Bereich zwischen 1000 cm^{-1} und 1150 cm^{-1} hauptsächlich Ethergruppen zu sehen. Die Phenolgruppen nehmen durch das Auflösen in der Lauge ab, da sie als Phenolate vorliegen. Bei 1370 cm^{-1} und 1580 cm^{-1} sind die Absorptionslinien der ionisierten Carbonsäuren größer geworden (Abbildung 74). Im Eindampfreist (Abbildung 75) befinden sich Abbauprodukte der Kohlenhydrate, zum Beispiel Isosaccharinsäure und fast kein Lignin mehr. Der charakteristische Peak für den aromatischen Ring bei 1520 cm^{-1} ist deutlich kleiner geworden⁷⁷.

**Mathematische Modellbildung
der Zellstoffkochung**

5 Mathematische Modellbildung der Zellstoffkochung

Das Ziel der Modellierung ist die Verbesserung der Prozesssteuerung durch eine Vorhersage der wichtigsten Qualitätsparameter des Zellstoffs und des Papiers. Auf der Basis der aus den Infrarotspektren berechneten Konzentrationen des Lignins, der Aktivalkalikonzentration und weiterer Kochparameter werden die Qualitätsparameter (Kappazahl) des erzeugten Zellstoffs berechnet. Die berechneten Zielgrößen waren Kappazahl, Ausbeute und mechanische Eigenschaften des Papiers.

Die Modellierung kann auf drei unterschiedliche Arten durchgeführt werden.

- ◆ Es werden empirische Korrelationsmodelle, die auf den gemessenen Zellstoffeigenschaften, Kochparametern und Analytikdaten basieren aufgestellt.
- ◆ Ein zweiter empirischer Weg ist die Berechnung von Kalibrationsmodellen anhand von NIR Spektren und Kochparametern.
- ◆ Es wird versucht auf der Basis der wissenschaftlichen Kenntnis der Reaktionskinetik des Aufschlusses, der Spektroskopie der Prozesslaugen und den zugänglichen Kochparameter ein Modell zu erstellen.

5.1 Empirische Modelle auf der Basis von Konzentrationen

Für die Korrelationsmodelle werden Gleichungen aufgestellt und die Korrelationsfaktoren a bestimmt:

$$\text{Zielgröße} = a_0 + a_{\text{Parameter 1}} \cdot x_{\text{Parameter 1}} + a_{\text{Parameter 2}} \cdot x_{\text{Parameter 2}} + a_{\text{Parameter 3}} \cdot x_{\text{Parameter 3}} \dots$$

Gleichung [42]

a_0 = Schnittpunkt mit der Ordinatenachse
 $a_{\text{Parameter 1, 2, 3}}$ = Einflußfaktoren der Parameter 1, 2, 3 ...

Die Eingangs- und Zielgrößen werden durch das Minimum–Maximum Verfahren auf den Bereich von 0 bis 1 normiert.

Für die Modellierung wurden folgende Parameter benutzt:

- ◆ Kochparameter: Holzzusammensetzung, Alkali Charge, H-Faktor, Sulfidität
- ◆ Analytische Parameter: Feststoff, Restalkali (Aktivalkalikonzentration nach der Kochung), Restsulfid (Sulfidkonzentration nach der Kochung)
- ◆ Ausfällungsdaten: Menge der Ausfällung bei $pH\ 9,8$, $3,0$ und der *Eindampffrest*

Modellierung der Kappazahl

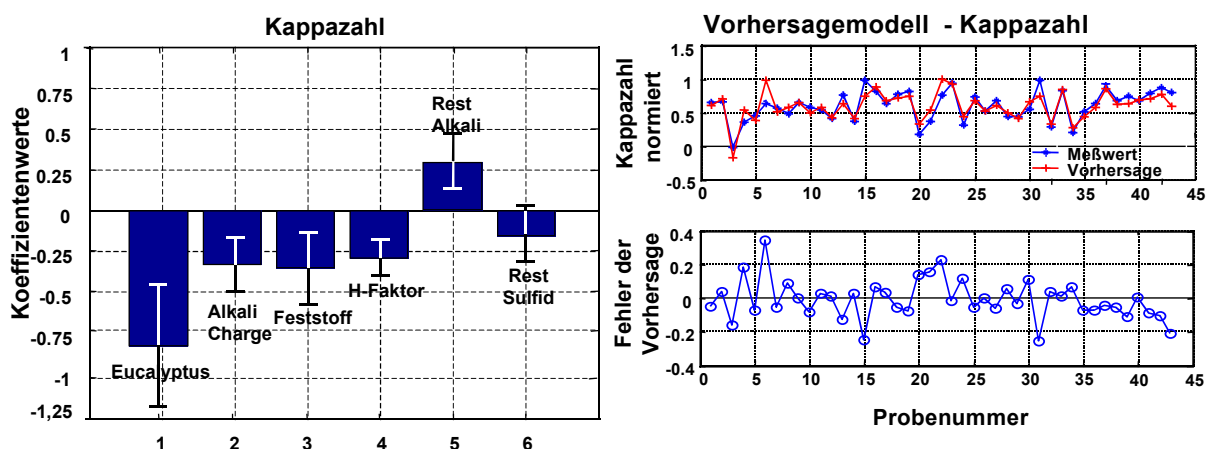


Abbildung 76. Vorhersage der Kappazahl, $RMSE = 8,6\%$

Abbildung 76 zeigt die Koeffizienten eines linearen Modells für die Kappazahl. Eingangsgrößen wurden Kochparameter (Eukalyptusanteil, Alkali Charge, H-Faktor) und Analytikgrößen (Feststoff, Restalkali und Restsulfid) benutzt. Alle Koeffizienten, außer der Restalkalikonzentration korrelieren negativ mit der Kappazahl. D.h. je größer die Anfangsalkalikonzentration, der H-Faktor und der Eukalyptusanteil in der Holz Mischung sind, desto kleiner wird die zu erwartende Kappazahl. Der Einfluss der Holz Mischung auf die Schwarzlauge wurde schon im Kapitel 4.3.1 ausführlich diskutiert. Eukalyptus gehört zu den Laubhölzern, die im Vergleich zu Nadelhölzern weniger Lignin enthalten. Auch die chemische Struktur des Lignins von Laubhölzern hat Einfluss auf seine Löslichkeit. Bei den Laubhölzern ist die Vernetzung des Lignins komplizierter als bei Nadelhölzern⁷⁸ (Abbildung 17). Somit führen größere Mengen Eukalyptus zu kleineren Kappazahlen. Nach der Kinetik der Delignifizierung begünstigen hohe Temperatur und längere Kochzeit (hoher H-Faktor) das Fortschreiten der Reaktionen. Da OH^- Ionen die aktiven Reaktionspartner sind, erhöht sich mit ihrer Konzentration der Grad

der Delignifizierung. Die negative Korrelation zwischen der Kappazahl und der Menge der gelösten Stoffe in der Schwarzlauge (Feststoff) ist offensichtlich: Die in der Schwarzlauge befindlichen Feststoffe sind Bestandteile des Holzes, die durch die Aufschlussreaktionen in Form von kleinen Molekülen in die Lösung freigesetzt werden. Eine hohe Restalkalikonzentration in der Schwarzlauge deutet auf einen kleinen Umsatz von OH^- -Ionen hin. Dies ist gleichbedeutend mit einer unvollständigen Delignifizierung. Das Restsulfid korreliert nicht signifikant mit der Kappazahl. Während der Delignifizierung wird kein signifikanter Verbrauch von Sulfidionen festgestellt (Abbildung 26). Der geringfügige Verbrauch von Sulfid wird durch die Bildung von CH_3SCH_3 bei der Methylgruppenspaltung verursacht (Kapitel 2.2.2). Diese Reaktion hat jedoch keinen Einfluss auf die Delignifizierung bzw. auf den Wert der Kappazahl.

In Abbildung 77 wurden die Korrelationskoeffizienten von der Kochparameter und die Masse der Ausfällungsstufe pH 9,8 mit der Kappazahl dargestellt.

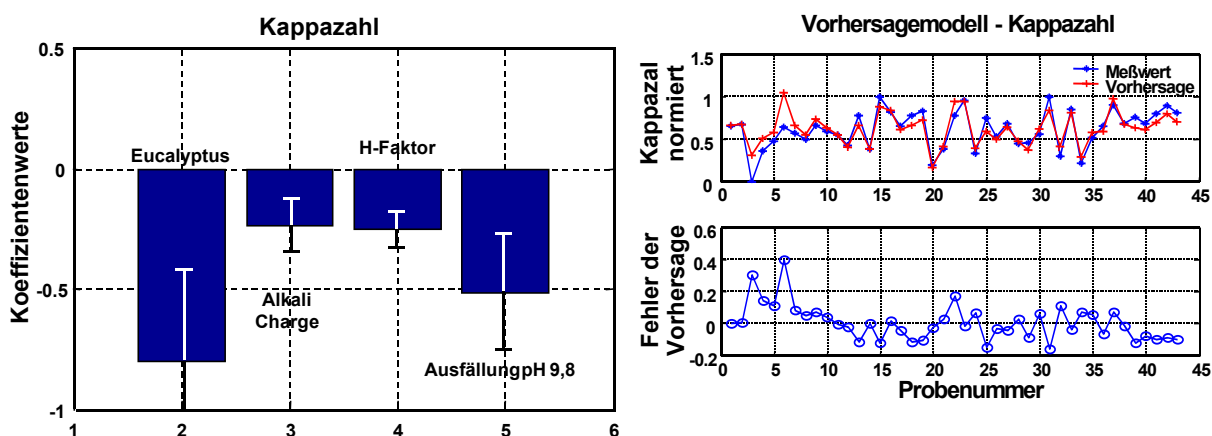


Abbildung 77. Vorhersage der Kappazahl (mit Ausfällungsverfahren), $RMSE = 11,1\%$

Alle Größen korrelieren negativ mit der Kappazahl. Wie schon in Kapitel 4.4 diskutiert wurde, entspricht die Masse der Ausfällung bei pH 9,8 dem aus der Schwarzlauge ausgefallenen Lignin. Dies entspricht der schon bekannten Tatsache, dass durch weitgehende Delignifizierungsreaktionen die Konzentrationen der aufgelösten Stoffe in der Schwarzlauge größer werden. Die anderen Parameter wie Holz, Alkalimenge und H-Faktor korrelieren wie im obigen Modell negativ mit der Kappazahl. Der Fehler der Vorhersage ist jedoch größer, was sowohl durch die Ungenauigkeiten der chemischen

Analyse Kapitel 4.4 als auch durch die Anwesenheit von anderen, neben dem Lignin, ausgefallenen Stoffe (z.B. ionisierte Karbonsauren), verursacht werden kann (siehe Kapitel 4.4.2).

In der Abbildung 78 wurde eine Korrelation mit dem kleinsten Vorhersagefehler für die Kappazahl dargestellt.

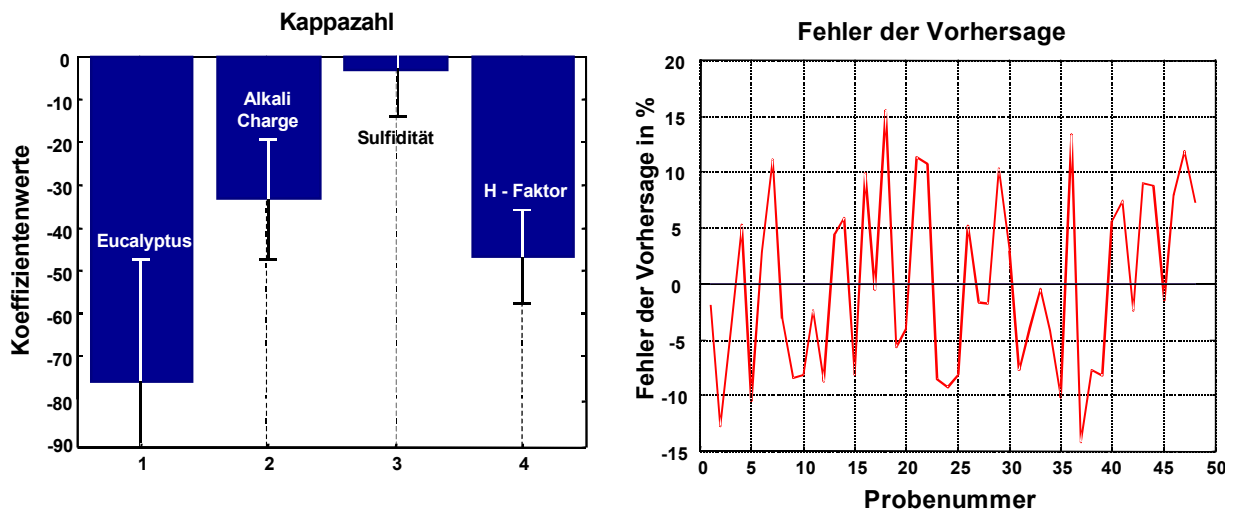


Abbildung 78. Vorhersage der Kappazahl, $RMSE = 7,63$

Für dies Modell werden nur die Eingangsgrößen Holzmenge, Alkalimenge, Sulfidität und H-Faktor benutzt. Wie in den beiden vorangegangenen Modellen korrelieren alle Parameter negativ. Der Einfluss der Sulfidität in diesem Modell ist sehr klein und wegen eines großen Fehlers nicht signifikant.

Modellierung der Ausbeute

Abbildung 79 zeigt die Korrelationskoeffizienten der Kochparametern (Holzmenge, Alkalimenge, Sulfidität und H-Faktor) für die Vorhersage der Ausbeute.

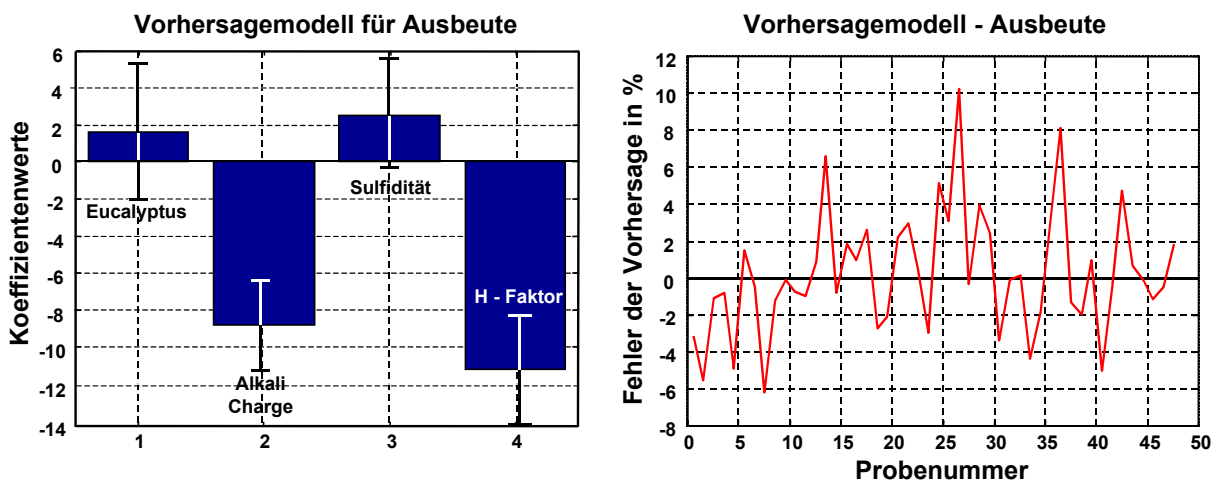


Abbildung 79. Vorhersage der Ausbeute (mit Kochparameter), $RMSE = 2,34$

Alkalimenge und H-Faktor korrelieren negativ. Dies bedeutet, dass die Ausbeute bei höherer Temperatur, längerer Kochzeit und größerer Chemikalienmenge sinken wird. Der hohe H-Faktor begünstigt sowohl das Fortschreiten der Delignifizierungs- als auch der Abbaureaktionen (siehe Kapitel 2.2.3.3). Beides führt zur Abnahme der Ausbeute. Die Rolle der Alkalikonzentration auf die Cellulose- und Hemicellulosen-Abbaureaktionen wurde ausführlich in Kapitel 2.2.2 diskutiert. Empirisch kann gezeigt werden, dass die Ausbeute mit einem Überschuss an Alkali deutlich abnimmt.⁷⁹ Sulfidität und Eukalyptusmenge korrelieren mit der Ausbeute schwach positiv. Die Sulfidität spielt bei den Abbaureaktionen eine wesentliche Rolle, da sie die Degradation der Kohlenhydrate (Peeling Reaktion) stoppt (siehe Kapitel 2.2.2.2). Eine höhere Sulfidität verbessert die Ausbeute und die Festigkeit⁸⁰. Während der Abbaureaktionen wurde kein signifikanter Verbrauch von Sulfidionen festgestellt, weswegen der Fehler des Korrelationskoeffizienten groß ist.

Wie schon in der Tabelle 3 dargestellt wurde, gibt es wenige Unterschiede zwischen Cellulosen und Hemicellulosen beim Eukalyptus und Pinie. Deswegen ist der Einfluss der Holzmischung sehr klein und nicht signifikant.

Abbildung 80 zeigt die Koeffizienten eines linearen Modells für die Ausbeute, bei dem die Kochparameter (Eukalyptusanteil, Alkali Charge, Sulfidität, H-Faktor) und die Analytikgrößen (Restsulfid und Restalkali) bekannt sind.

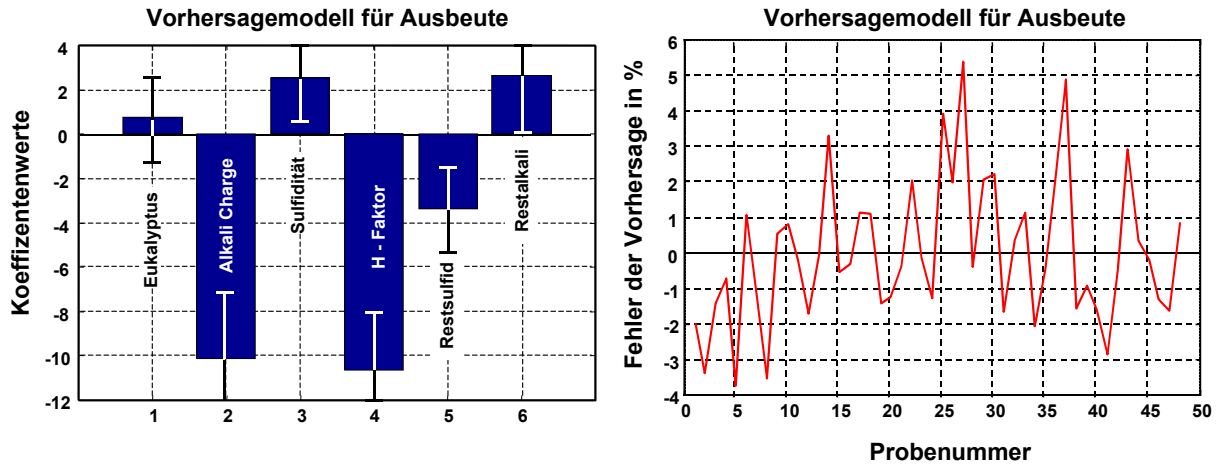


Abbildung 80. Vorhersage der Ausbeute (mit Kochparameter und Schwarzlauganalytik), $RMSE = 2,24$

Ähnlich wie beim vorherigen Modell korrelieren hier die Alkalikonzentration und der H-Faktor stark negativ, Sulfidität und Eukalyptusmenge schwach positiv. Das Restalkali korreliert positiv mit der Ausbeute. Eine hohe Restalkalikonzentration in der Schwarzlaug deutet auf einen kleineren Verbrauch von OH^- -Ionen hin. Das Restsulfid korreliert negativ, was die Aussage bestätigt, dass die Sulfidionen für den Abbruch der Kohlenhydrateabbaureaktionen verantwortlich sind.

Modellierung der mechanischen Eigenschaften

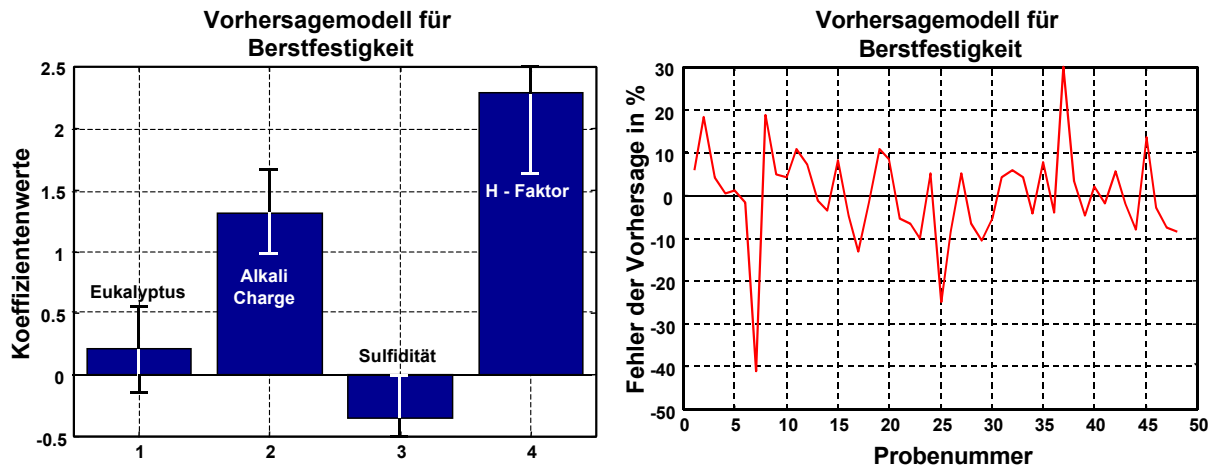


Abbildung 81. Vorhersage der mechanischen Eigenschaften (Berstfestigkeit), $RMSE = 0,52$

In Abbildung 81 sind die Korrelationskoeffizienten der Kochparameter für die Vorhersage der Berstfestigkeit dargestellt.

Größere Mengen an Lignin im Papier schaden dieser mechanischen Eigenschaft, da Lignin den richtigen Kontakt zwischen den Zellstofffasern verhindert und dadurch die Bindungskräfte abschwächt. Durch eine Erhöhung der Alkalikonzentration und H-Faktor wird das Lignin besser herausgelöst, wodurch sich die Eigenschaften des Zellstoffs verbessern.

Die Korrelation der Eukalyptusmenge ist nicht signifikant.

5.2 Empirische Modelle auf der Basis der NIR-Spektroskopie

5.2.1 Durchführung der NIR-Messungen und die quantitative Auswertung von Spektren: Chemometrie

Die Komplexität der meisten Infrarotspektren im NIR ist wegen des Auftretens von Kombinationsschwingungen weit höher als im MIR. Diese Problematik verhinderte zunächst eine quantitative Auswertung der Spektren. Dies war bisher nur bei einfachen Molekülen möglich, die aufgrund ihres Aufbaus nur wenige, am besten nur eine Absorptionsbande haben. Aus der Intensität dieser Bande (auch Peak genannt), konnte dann die Menge des gesuchten Moleküls bestimmt werden. Dies war aber nur dann möglich, wenn keine Überlagerung mit der Absorption anderer Moleküle erfolgte und

z.B. die Grundlinie des Spektrums nicht verändert war. Durch die Bildung von Ableitungen lässt sich die Verschiebung der Grundlinie zwar gut ausschalten, jedoch verbleibt immer noch als störender Faktor die Überlagerung von Absorptionsbanden unterschiedlicher Substanzen.

5.2.1.1 Kalibration

Einen wesentlichen Fortschritt bei der quantitativen Analyse von Spektren brachte die Entwicklung chemometrischer Methoden. Vor allem sind hier die Methoden der Hauptkomponentenanalyse zu bezeichnen - PCAⁱⁱⁱ und PLS^{iv}. Die Algorithmen und Beschreibung der beiden Analyseverfahren sind in der Literatur zu finden⁸¹.

Beide Methoden haben folgende Vorteile:

- ◆ es können nicht nur singuläre Werte aus den Spektren, sondern auch ganze Spektralbereiche zur Auswertung herangezogen werden.
- ◆ unsystematische Störungen wie Rauschen u.a. gehen in die Auswertung nicht ein.
- ◆ automatisches Auffinden der Spektralbereiche mit dem höchsten Informationsgehalt für die gewünschte Zielgröße

Das Vorgehen zur Erstellung eines Kalibrationsmodells ist in Tabelle 13 dargestellt:

Nr.	Schritt	Methodik
1	Datenvorverarbeitung	Ausreißertest
		Glättung, Ableitung, Streukorrektur
2	Modellerstellung (Kalibration)	PLS
3	Validierung (Test der Modellrobustheit)	CROSS-Validierung
		Validierungsdatensatz

Tabelle 13. Schrittfolge der Kalibration von der Datenverarbeitung, über die Modellerstellung bis zur Validierung⁸².

Schritt 1. Datenvorverarbeitung

Am Anfang werden die Daten hinsichtlich Ausreißermessungen getestet. Anschließend werden die Spektren geglättet oder abgeleitet, um das Rauschen und Basislinienverschiebungen zu minimieren. Dazu wird häufig das Savitzky-Golay-Verfahren⁸³

ⁱⁱⁱ *Primery Components Analysis*

^{iv} *Partial Least Square in latent variables*

benutzt. Danach werden die Spektren wie Zielwerte nach dem gleichen Verfahren normiert (Minimum-Maximum Verfahren, Zentrieren, Skalieren)

Schritt 2. Erstellung des Kalibrationsmodells

Hier werden die Beziehungen zwischen den Eingangs- und Zielgrößen gesucht, um folgendes Regressionsproblem lösen zu können:

$$\vec{y}_i = f(\vec{x}_i)$$

Gleichung [43]

In vielen praktischen Fällen ist die Funktion $f(\vec{x}_i)$ nicht bekannt und muss mit statistischen Verfahren gesucht werden. Die Suche erfolgt mit verschiedenen Methoden wie z.B. PLS – Verfahren. Dieses Verfahren verwendet *ridge* – Funktionen, die die Variablen des Eingangsvektors in einem neu bestimmten Vektorraum \vec{u}_k darstellen und nutzt die Projektion zum Auffinden der Schätzfunktion. Der Algorithmus ist in der Literatur⁸⁴ zu finden. Die Anzahl von *ridge* – Funktionen approximiert dann $f(x_i)$ der Gleichung [44] in der Form:

$$f(x_i) = \sum_{k=1}^r h_k(\vec{u}_k \vec{x}_i) + \vec{e}_i \quad |^{85}$$

Gleichung [44]

Die Größe r bezeichnet den Rang des Modells. Der Vorhersagefehler \vec{e}_i des Modells verläuft in der Regel als Parabel mit dem Erreichen eines Minimums für den mittleren Modellfehler in Abhängigkeit von r .

Schritt 3. Validierung

In diesem Schritt wird die Gültigkeit der erstellten Modellen untersucht. Hierbei werden jedem Kalibrationsmodell unbekannte Daten vorgegeben, die Vorhersage berechnet und mit Referenzdaten verglichen. Der Unterschied wird durch mittlere quadratische Fehler berechnet:

$$RMS = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (y_{\text{Vorhersage}} - y_{\text{Referenz}})^2}$$

Gleichung [45]

Bei einem kleinen Datensatz von Messungen wird das Vorhersagemodell mit dem sogenannten CROSS – Validierungs – Verfahren durchgeführt⁸⁶. Das Verfahren arbeitet mit der Methode „*leave one out and predict*“ d.h. eine Messung wird herausgenommen, mit dem reduzierten Datensatz ein Modell erstellt und anschließend die zu der herausgenommenen Messung zugehörige Zielgröße berechnet. Dies wird für alle Punkte des Datensatzes durchgeführt, und ein mittlerer quadratischer Fehler (RMSECV^v) wird bestimmt. Bei jedem Kalibrationsmodell müssen mehrere Modellparameter optimiert werden wie die Auswahl optimalen Spektralbereiche oder die Normierungs- und Glättungsverfahren. Neben dem Erreichen eines kleinsten Vorhersagefehlers für die Zielgröße soll das Modell unempfindlich gegenüber Störungen sein, was mit dem Begriff der Robustheit zusammengefasst wird. Bei wässrigen Lösungen im IR beinhaltet dies den Einfluss von Temperatur und Streueffekten⁸⁷.

5.2.2 Offline Messungen an Schwarzlaugen

In diesem Kapitel wird gezeigt, dass die IR-Spektroskopie neben der Identifikation von chemischen Molekülen auch die Konzentrationsbestimmung von chemischen Inhaltsstoffen in komplexen Mischungen ermöglicht. Da die gelöste, ionisierte Stoffe wie z.B. NaOH (Aktivalkali) die Strahler des Wassers in Abhängigkeit von ihrer Konzentration und damit die Absorption im NIR-Bereich stark verändern, können die Konzentrationen dieser Stoffe mit Hilfe der NIR-Spektroskopie und geeigneten Kalibrationsmodellen gemessen werden. Im Kapitel 5.1 wurden bereits die Korrelationen zwischen den Zellstoffqualitäten wie z.B. die Kappazahl und den IR-Spektren der Schwarzlauge diskutiert. Daraus wird geschlossen, dass eine Vorhersage der Zellstoffqualität mit Hilfe der NIR-Spektroskopie möglich ist.

In Abbildung 82 ist der Aufbau zur offline Untersuchung der Schwarzlauge mit NIR Spektroskopie abgebildet.

^v root mean square error of cross validation

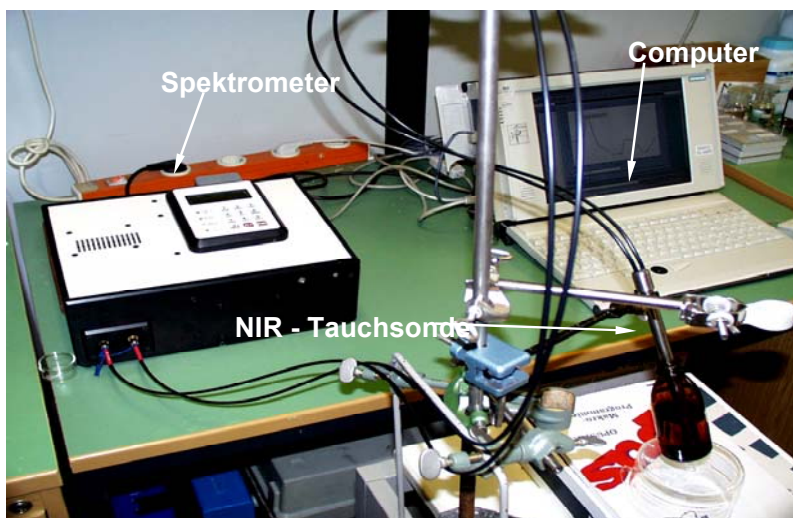


Abbildung 82. a). Aufbau zur offline Untersuchung der Schwarzlauge mit NIR Spektroskopie bestehend aus dem Spektrometer, Messsonde (Tauchsonde) und Computers

Abbildung 83 zeigt die NIR-Spektren der Schwarzlaugen aller Laborkochungen in Portucel. Als optische Referenz wurde sauberes, entionisiertes Wasser benutzt.

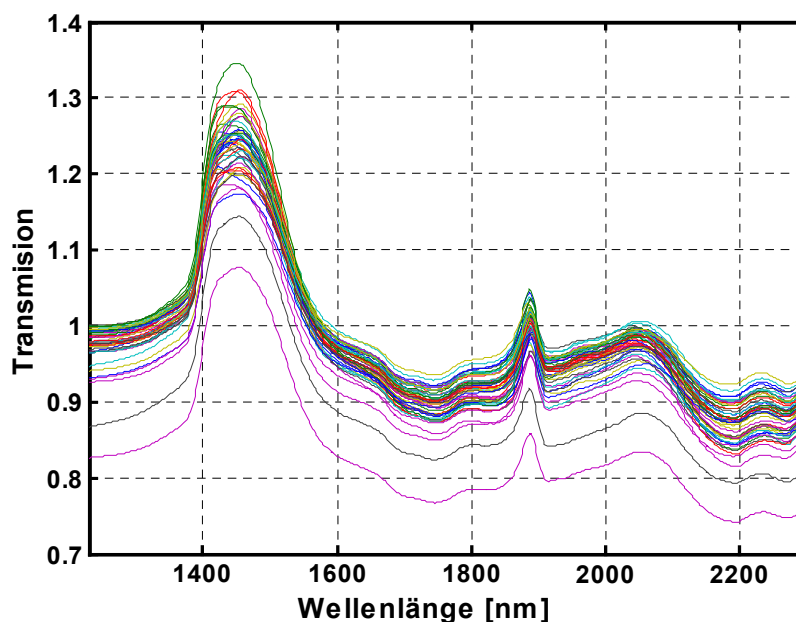


Abbildung 83. NIR-Spektren der Schwarzlaugen aller Laborkochungen in Portucel

Die Spektren wurden geglättet. Weiterhin wurden Bereiche ohne Information bzw. mit sehr hohem Rauschanteil aus den Spektren herausgeschnitten. Anschließend wurde das Spektrum in Bereiche mit höherem und geringerem Informationsgehalt eingeteilt. Dies erfolgte mit Hilfe der Korrelationsanalyse. Die optimalen Spektralbereiche und

Normierungsverfahren wurden automatisch ermittelt, wobei für jede Kombination von Spektralbereichen und Normierung zur Berechnung der Modellqualität eine Cross-Validierung durchgeführt wurde. Dabei ist die Zahl der Kombinationen von Spektralbereichen nach

$$i = 2^n - 1$$

von der Zahl der Spektralbereiche n abhängig. Als Normierungen wurden getestet:

- keine Normierung
- Minimum-Maximum
- Zentrieren
- Zentrieren und Skalieren
- Vektornormierung

Das optimale Modell ergibt sich aus dem PLS-Rang, Kombination von Spektralbereichen und Vorverarbeitung, die den kleinsten Fehler (RMSECV) liefert. Dies Verfahren muss für jede Zielgröße durchgeführt werden, in zumeist gehen unterschiedliche Parameter in das Kalibrationsmodell ein.

Vorhersage der Aktivalkali Konzentration

In Abbildung 84 ist das Ergebnis der Kalibration für die Alkalikonzentration dargestellt.

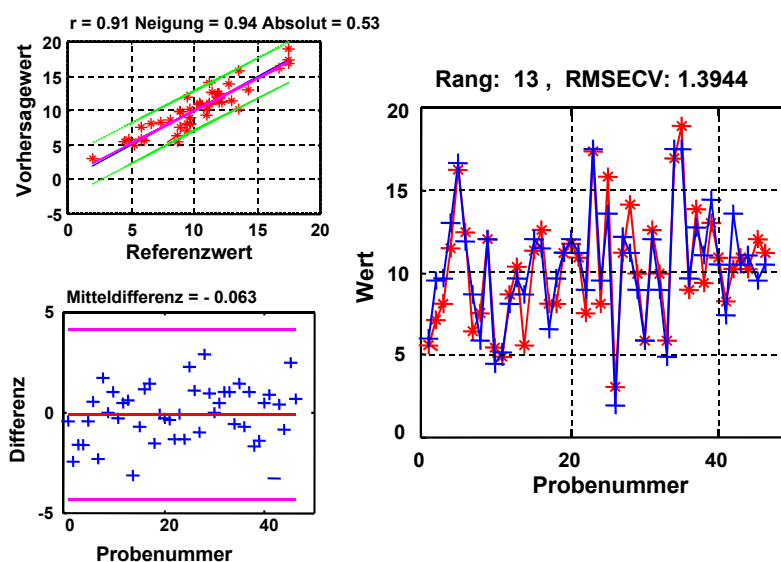


Abbildung 84. Cross – Validierung mit PLS, Spektralbereich: 1240 – 1430nm; 1892 – 2108 nm; zweite Ableitung, geglättet und zentriert

Der rechte Teil der Grafik zeigt den Vergleich zwischen den Labor- und Modellkonzentrationen des Aktivalkalis. Auf der linken Seite sind die Vorhersagewerte und die Differenz zwischen Mess- und Vorhersagewerten abgebildet. Der RMSE Fehler beträgt für diese Vorhersage ca. 1,4. Der absolute Fehler der Alkalivorhersage liegt in der Größenordnung des Messfehlers bei der nasschemischen Bestimmung des Aktivalkali (1,0 g/l).

Vorhersage der Sulfid Konzentration

In Abbildung 85 ist das Kalibrationsmodell für die Sulfidkonzentration abgebildet.

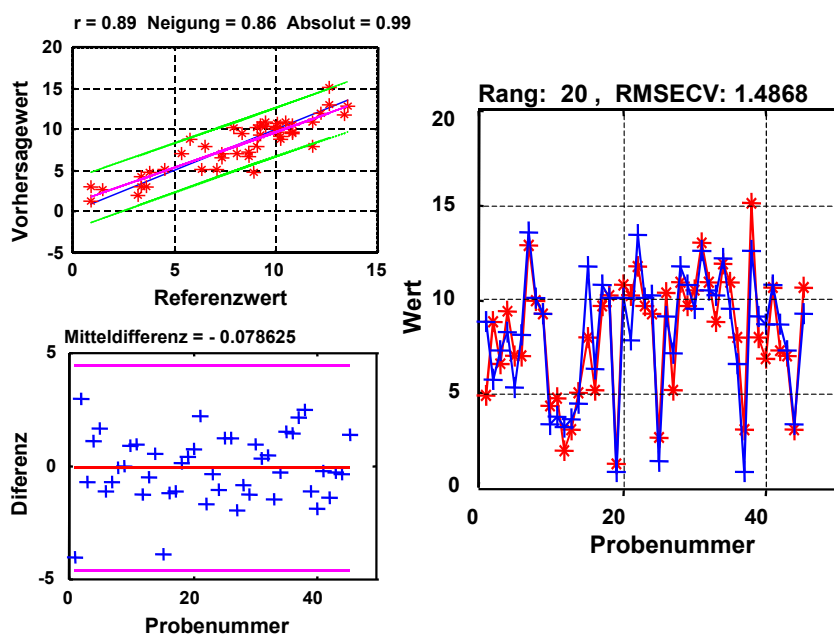


Abbildung 85. Cross – Validierung mit PLS, Spektralbereich: 1464 – 1846nm; 1908 – 2012 nm; erste Ableitung, geglättet

Sowie beim obigen Modell ist in der rechten Teil der Grafik der Vergleich der Labor- und Modellwerten aufgetragen. Die zwei linken Bilder zeigen Vorhersagewerte (oben) und die Differenz zwischen den Mess- und Vorhersagewerten. Die Genauigkeit der Vorhersage beträgt ca. 1,48.

Vorhersage der Kappazahl

In Abbildung 86 und Abbildung 87 werden zwei Kalibrationsmodelle für die Vorhersage der Kappazahl dargestellt.

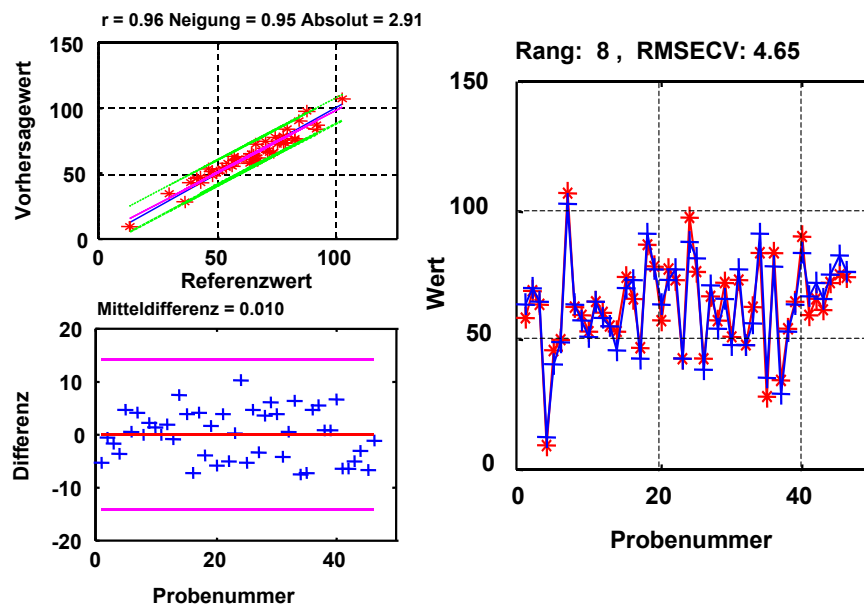


Abbildung 86. Cross - Validierung mit PLS, Spektralbereich: 1208 - 2384 nm geglättet

Das Erste Modell (Abbildung 86) zeigt die Vorhersage der Kappazahl, die nur auf Basis der IR – Spektren berechnet wurde. Der RMSECV Fehler der Vorhersage beträgt 4,65. Eine genauere Bestimmung der Kappazahl ist nicht möglich, da der Messfehler der nasschemischen Analyse zwischen 4 – 5 Kappazahlen schwankt.

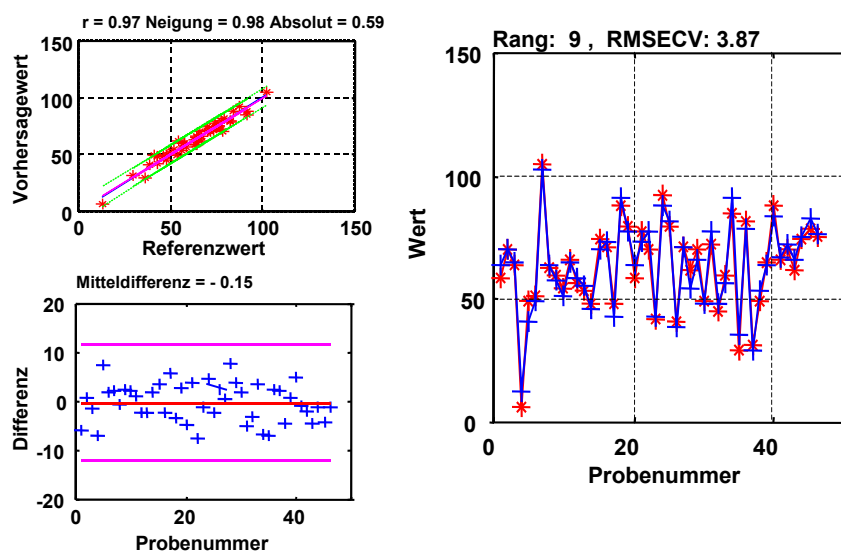


Abbildung 87. Cross-Validierung mit PLS, Spektralbereich: 1208 – 2000 nm geglättet, Kochparameter: Konzentration von Eucalyptus, Alkali Charge (AA0.6), H – Faktor (InH)

Im zweiten Modell wurden außer den IR – Spektren zusätzlich die Kochparameter (Eucalyptus, Alkali Charge und H – Faktor) in die Berechnung einbezogen. Der Fehler dieser Vorhersage (RMSECV = 3,87) ist nur wenig geringer als bei dem Modell, das nur auf Basis der Spektren ermittelt wurde. Das Ergebnis der Modellierung zeigt, dass mit online gemessenen Spektren sich ohne Kenntnis von den Kochparametern Alkali- und Sulfidkonzentration und Kappazahl vorhersagen lassen.

5.2.3 Online Messungen an Schwarzlaugen aus dem kontinuierlichen Reaktor (Kamyr)

Zum Nachweis der Eignung der NIR-Spektroskopie zur online Messung von Konzentration von Inhaltsstoffen der Schwarzlauge und die Vorhersagbarkeit von Zellstoffeigenschaften zu führen, wurde bei einem Partner des EU-Projektes SALOME, *Portucel Viana* in Portugal, eine NIR-online Messsystem installiert. Bei der Firma Portucel wird nach einem kontinuierlichen Verfahren unter Verwendung eines Kamyr-Reaktors brauner Kraftzellstoff für die Herstellung von Kartonpapier hergestellt. Das System wurde in den Extraktionsstrom hinter dem zweiten Entspannungstank eingebaut (siehe Abbildung 88)

Installation des NIR - Spektrometers

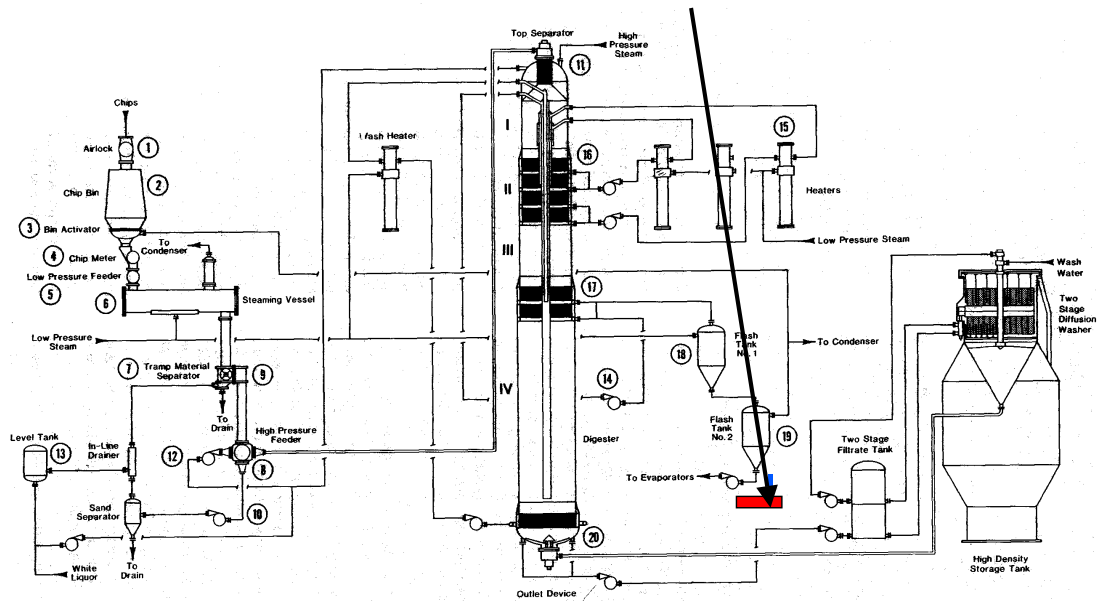


Abbildung 88. Installation des NIR-Spektrometers

Zu beachten ist, dass hier bereit ein Teil der Waschlauge aus der Waschzone beigelegt ist. Diese Lauge wird zum Teil zur Eindampfanlage und Laugenverbrennung weitergeleitet, ein weiterer Teil wird jedoch in die Imprägnierzone des Reaktors zurückgeführt und dient zur Einstellung der Chemikalienkonzentration. Der Aufbau des NIR-Messsystems ist in Abbildung 89 zu sehen.

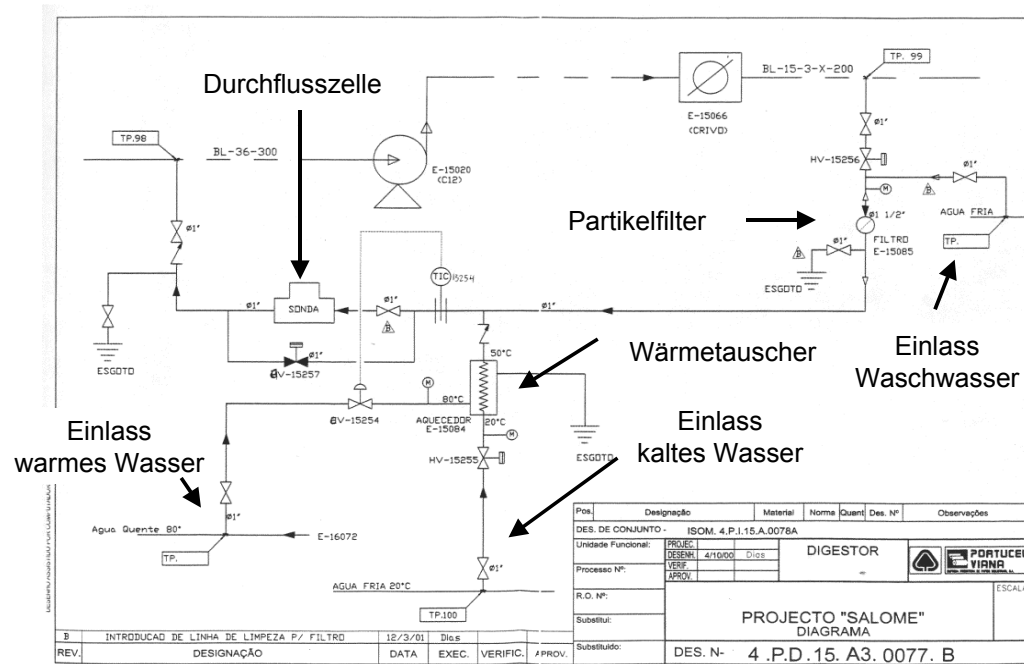


Abbildung 89. Schema der Spektrometerinstallation bei Portucel

Ein Partikelfilter soll die Anlage vom Verstopfen schützen und Beeinträchtigungen der optische Messung durch Streuung an Partikeln verhindern. Auf eine Thermostatisierung der Lauge konnte verzichtet werden, da deren Temperatur hinter dem zweiten Entspannungstank mit $100^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ hinreichend konstant ist. Es wurde daher nur eine Thermostatisierung des Wassers für die Referenzmessung benötigt. Die Messung der NIR-Spektren erfolgte mit einer Durchflusszelle mit Saphirfenstern und einem optischen Pfad von 1 mm. Die Sonde war über Glasfasern (5 m) an das Spektrometer angeschlossen siehe (Abbildung 90). Die Steuerung des Spektrometers erfolgte über einen Computer in der Leitwarte des Reaktors.

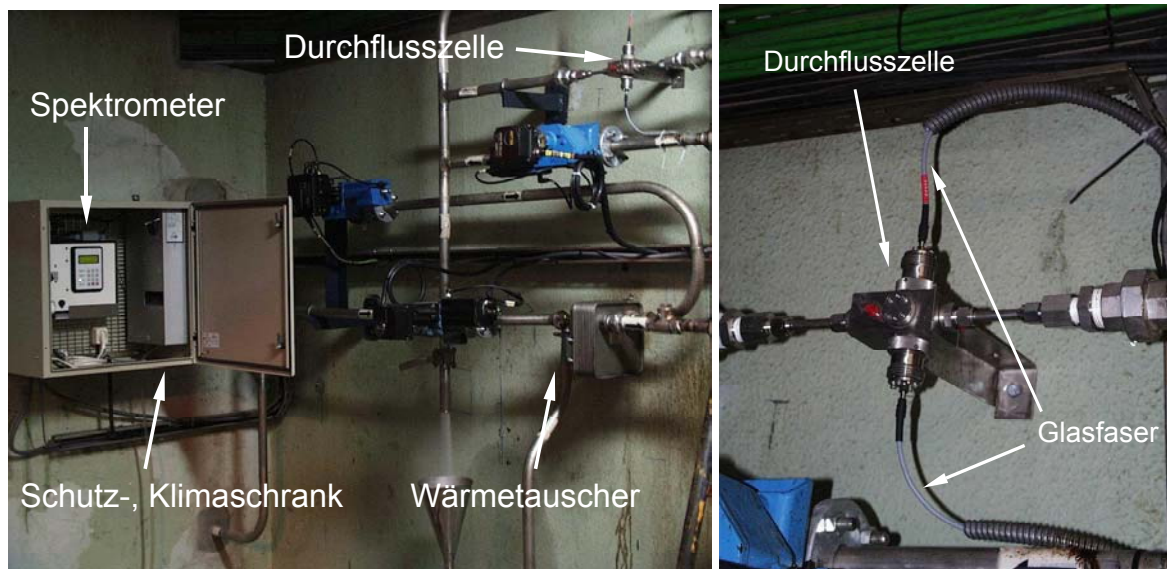


Abbildung 90. a). Aufbau in der Fabrik zur Untersuchung der Online Applikation der NIR Spektroskopie bestehend aus dem Spektrometer, Messsonde (Durchflusszelle) und Wärmetauscher; b). Vergrößerung der Messsonde

Die mit dem online Aufbau gemessenen Spektren zeigt Abbildung 91.

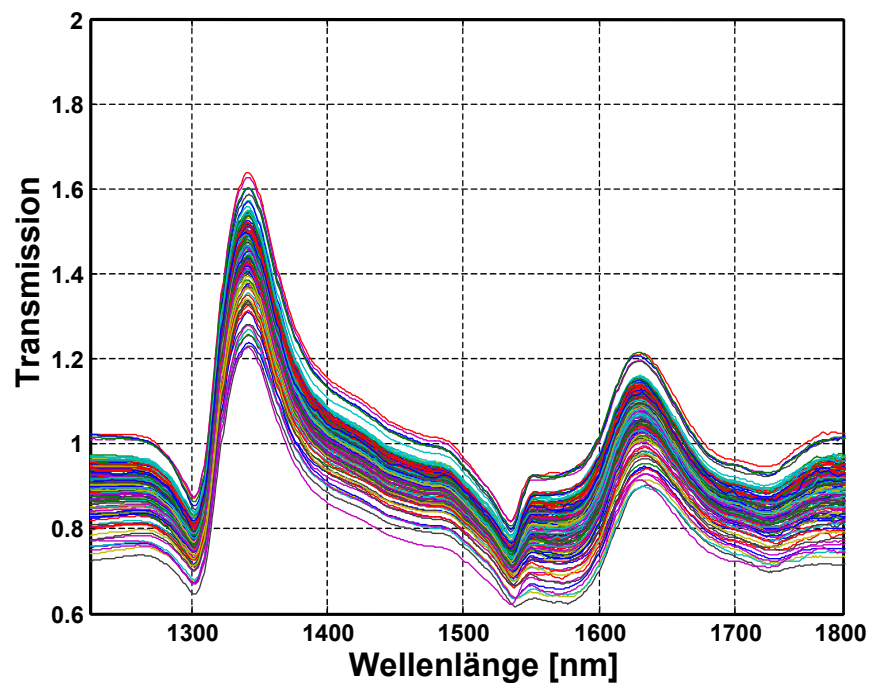


Abbildung 91. NIR online Spektren der Schwarzlauge in Portucel

Hinsichtlich der Probenahme von Zellstoff für die Referenzmessung galt es das Problem der zeitlichen Zuordnung von Spektren und Zellstoffproben zu lösen. Dies entsteht

dadurch, dass der Zellstoff noch mehrere Stunden (ca. 6 St.) in der Waschzone verweilt, diese Verweilzeit ist jedoch von der Produktionsmenge abhängig. Da eine Messung der aktuellen Verweilzeit des Zellstoffes in der Waschzone und auch für die Durchlaufzeit der Lauge vom Reaktor bis zur Messstelle nicht möglich war, wurde versucht zumindest durch Berücksichtigung der Herstellerangaben des Reaktors für die Verweilzeit des Zellstoffes in der Waschzone den Fehler der zeitlichen Zuordnung zwischen Zellstoffproben und Schwarzlaugeproben so gering wie möglich zu halten.

Im Laboratorium wurden nasschemisch die Alkalikonzentration und die Kappazahl bestimmt, die Zielgrößen für das Vorhersagemodell sind. Die Bestimmungsmethoden für beide Größen wurden bereits in Kapitel 3.2 diskutiert.

Aus der analytisch berechneten Konzentrationen des Aktivalkalis und des Lignins und den online gemessenen IR-Spektren wurden Vorhersagemodelle für die Qualitätsparameter des erzeugten Zellstoffs (Kappazahl) und Alkalikonzentration ermittelt. Das Vorgehen der Auswertung wurde in Kapitel 5.2.1.1 besprochen.

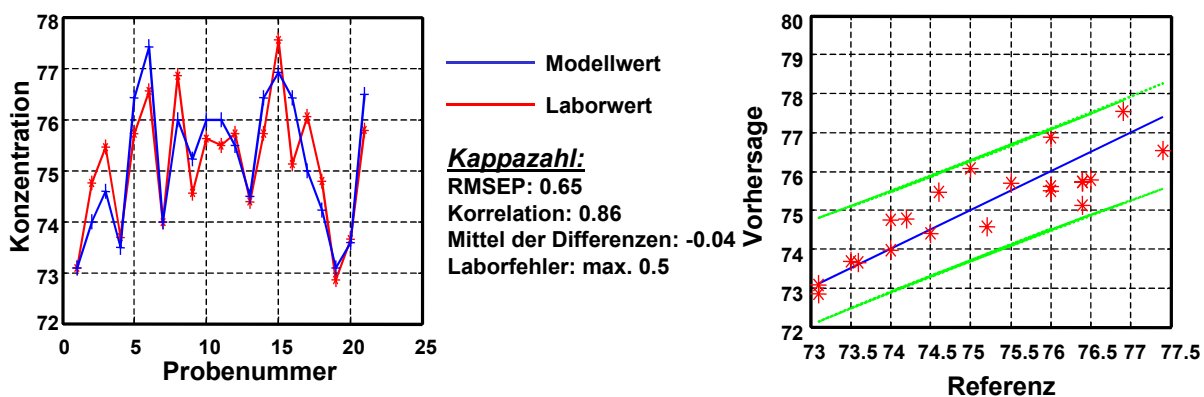


Abbildung 92. Online - Vorhersage der Kappazahl

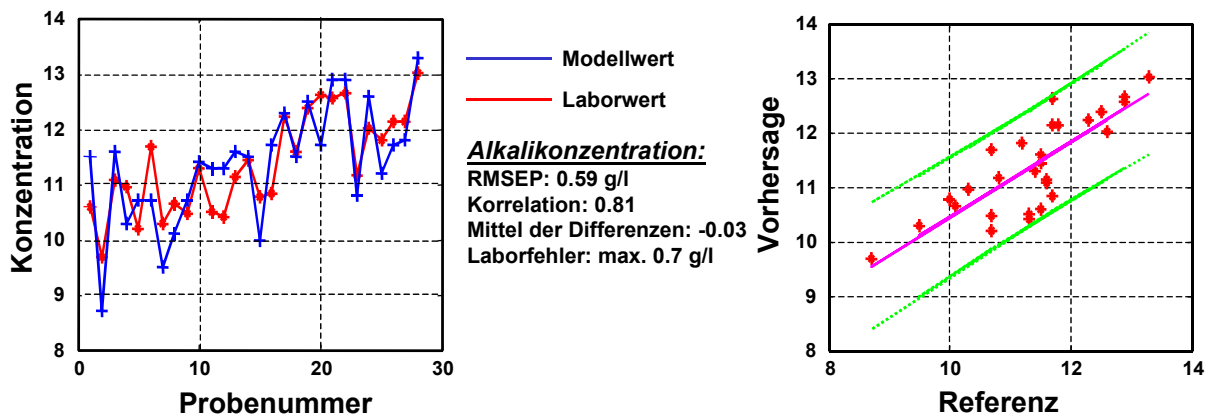


Abbildung 93. Online Vorhersage der Alkalikonzentration

Ergebnisse der Modellierung sind in Abbildung 92 und Abbildung 93 dargestellt. Der linke Teil der Abbildung zeigt jeweils den Vergleich zwischen den Labor- und Modellkonzentrationen. Auf der rechten Seite ist der Fehler der Vorhersage abgebildet. Die Vorhersagegüte wird als Verhältnis des Fehlers der Vorhersage zur Standardabweichung des Messwertes definiert.

Aus den Ergebnissen wird geschlossen, dass die IR-Spektroskopie eine schnelle und unverlässliche Methode zur Ermittlung des Aktivalkali sowie der Kappazahl ist.

Die Kappazahl kann mit einem Fehler von 0,65 vorhergesagt werden. Der Fehler für die Alkalikonzentration beträgt 0,59 g/l. Der absolute Fehler der Alkalivorhersage liegt mit 0,7 g/l in der Größenordnung des Messfehlers bei der nasschemischen Bestimmung des Aktivalkali, eine weitere Verringerung des Fehlers ist von daher nicht möglich.

Die Messungen mit der zeitlich optimalen Zuordnung von Spektren mit Zellstoffproben ließen sich jedoch nur für kurze Perioden aus organisatorischen Gründen realisieren. Daher kann davon ausgegangen werden, dass in der kurzen Messperioden der Einfluss der Waschzone auf die Zellstoffqualität nahezu konstant ist. Für größere Zeiträume (>1 Tag), insbesondere bei wechselnden Produktionsmengen, trifft diese Annahme jedoch nicht zu. Es ist bekannt, dass die Waschzone die Kappazahl um 4-8 Einheiten zusätzlich noch senken kann. Stabile Kalibrationsmodelle für Zellstoffqualitäten können daher nur erstellt werden, wenn in die Kalibration alle Betriebszustände des Reaktors einbezogen werden und der Einfluss der Waschzone durch zusätzliche Messgrößen z.B. Laugentemperatur und Leitfähigkeit mit einbezogen werden. Für die

Messung von Konzentrationen von Zellstoffen in der Lauge stellt sich die Lage einfacher dar, hier reichen Kalibrationssätze aus, die sämtliche chemische Variationen der Schwarzlauge umfassen. Damit ist eine prinzipielle Optimierung der Zellstoffherstellung möglich, und wird geschlossen, dass sich große Verbesserungen bei der Ausbeute und der Produktqualität des Zellstoffes erzielen lassen, wenn eine Optimierungsstrategie, basierend auf den aus den IR-Spektren an der Kochlauge gewonnenen Messgrößen eingesetzt wird.

5.3 Analytisches Modell

5.3.1 Vereinfachungen des Kochprozesses

Anfangszustand der Hackschnitzel

Die Hackschnitzel sind vollständig mit der Kochlauge durchtränkt. Während des Aufschlusses findet kein Flüssigkeitstransport zwischen Hackschnitzel und Kochlauge statt. Die Stoffkonzentrationen (z.B. Lignin, Kohlenhydrate) sind zu Beginn der Kochung in jedem Hackschnitzel konstant.

Holzstruktur und Diffusionsweg

Das Hackschnitzelvolumen ändert sich beim Aufschluss nicht. Der Makroporenanteil ist über die Hackschnitzellänge konstant und bleibt es auch während der Kochung. Durch die Makroporen diffundieren die OH^- - und HS^- - Ionen in das Holz. Der Diffusionsweg aus den Kapillaren zum Reaktionsort (Zellenwand) ist sehr kurz (2-3 mm), so dass die Konzentration am Reaktionsort gleich der in den Kapillaren ist⁸⁸.

Da die Hackschnitzelgröße kleiner als 3 mm ist, hat sie keinen signifikanten Einfluss auf den Verlauf der Kochung.

Annahmen des Modells

Die Untersuchungen zur Reaktionskinetik des Aufschlusses wurden bereits im Literaturteil ausführlich diskutiert (siehe Kapitel 2.2.2). Der Aufschluss wird in drei Phasen unterteilt⁸⁹ (Abbildung 94).

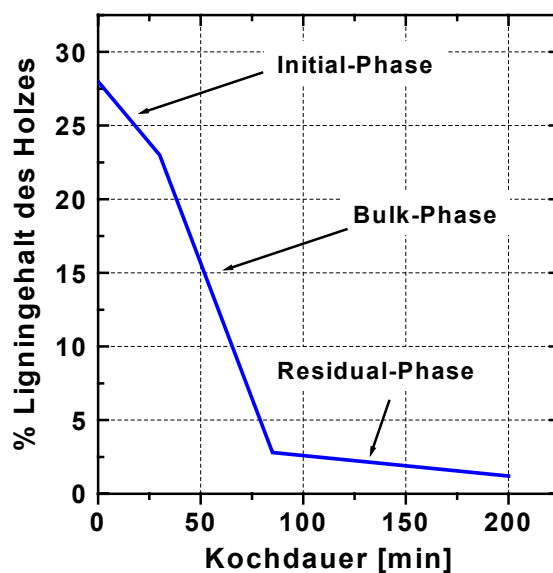


Abbildung 94. Delignifizierungsverlauf einer Sulfatkochung nach Axegard⁹⁰

Diese sind die Anfangs- oder Initialphase, die Haupt- oder Bulkphase und die Schluss- oder Finalphase, wobei die wichtigste dieser drei Phasen die Bulkphase ist⁹¹. In der Anfangsphase erfolgt ein schneller Alkaliverbrauch, während sich in der Schlussphase die Delignifizierung stark verlangsamt. Hier wird versucht, ein kinetisches Modell zu erstellen, das alle drei Phasen zusammen betrachten soll.

Die Gründe für die Beschränkung auf dieses Modell liegen in der Durchführung der Versuche. Bei den Versuchskochungen bei der Firma Portucel wurden nur die Anfangs- und Endzustände der Kochungen gemessen. Von Gustafson⁹² (Kapitel 2.2.3.4) wurde ein Modell entwickelt, bei dem alle drei Phasen getrennt voneinander modelliert werden. Gustafson kam dabei zu dem Ergebnis, dass die erste und die letzte Phase der Kochung für die Delignifizierung nicht signifikant sind. Aus diesem Grund ist die Beschränkung, dass nur die Anfangs- und Endzustände der Kochungen bekannt sind, in dem hier entwickelten Modell nicht bedeutungsvoll. Jede Kochung wird als *kompakte Bulkphase* betrachtet.

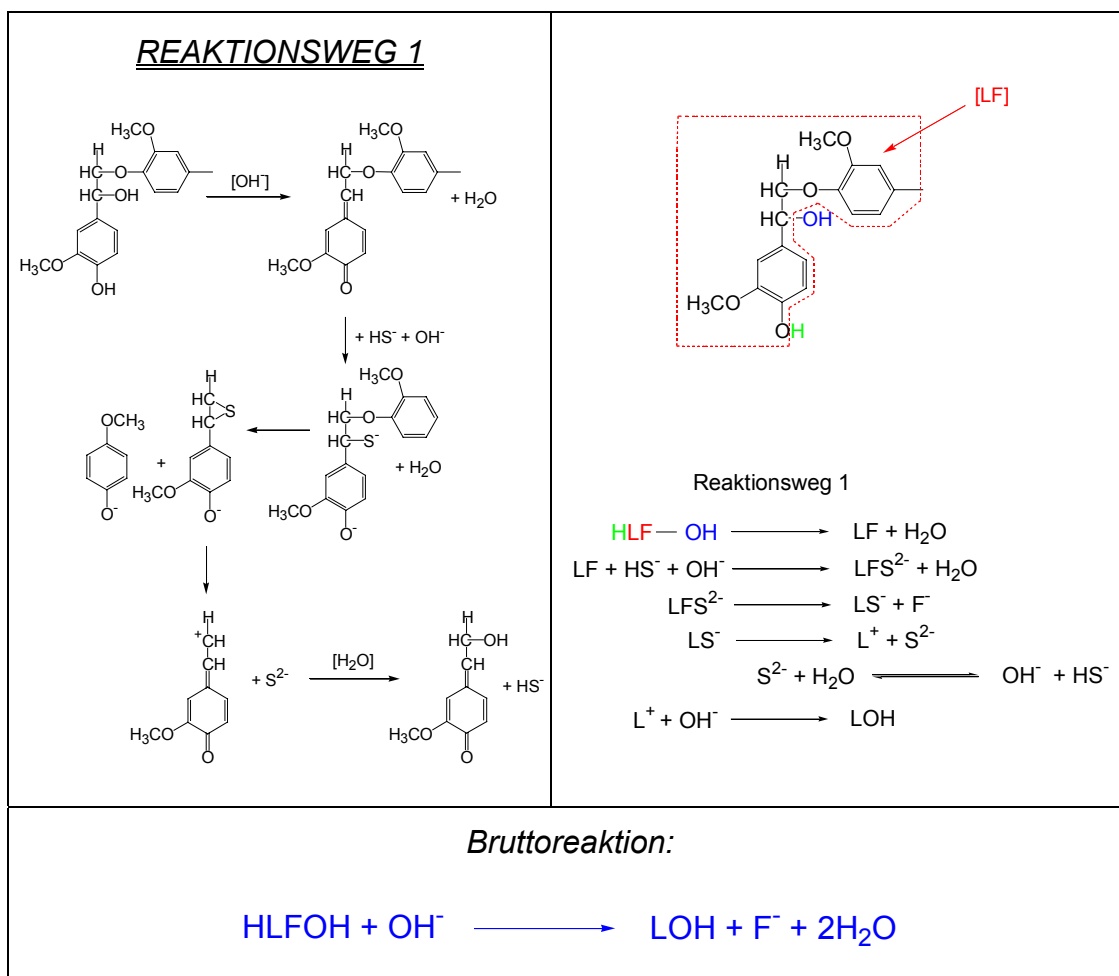
Die zwei wichtigsten Reaktionen des Aufschlusses sind die Delignifizierung (Abbildung 26) und das Peeling (Abbildung 30). Da die beiden Reaktionen parallel verlaufen, von denselben Kochparameter abhängig sind und den Chemikalienverbrauch während der Kochung beeinflussen, werden sie als gekoppeltes System betrachtet. In dem hier

vorgestellten Modell werden die optimalen Konstanten für dieses Gleichungssystem durch einen automatischen Suchalgorithmus ermittelt. Um die Startwerte für diesen Algorithmus zu finden, werden einerseits Literaturwerte⁹³ und andererseits sogenannte *Auszählungsverfahren* benutzt.

5.3.1.1 Modellierung der Delignifizierungsreaktionen

Ermittlung der Reaktionsgleichungen

Der Prozess der Delignifizierung besteht hauptsächlich aus zwei Spaltungsreaktionen, der α - und der β - Aryletherspaltungen (Kapitel 3). Beide Reaktionen unterscheiden sich im OH^- - Ionen Verbrauch voneinander. In der Abbildung 95 werden diese zwei Reaktionswege aufgezeigt, aus denen Bilanzgleichungen ermittelt werden, die am Ende in einer BRUTTO – Gleichung zusammengefasst werden können.



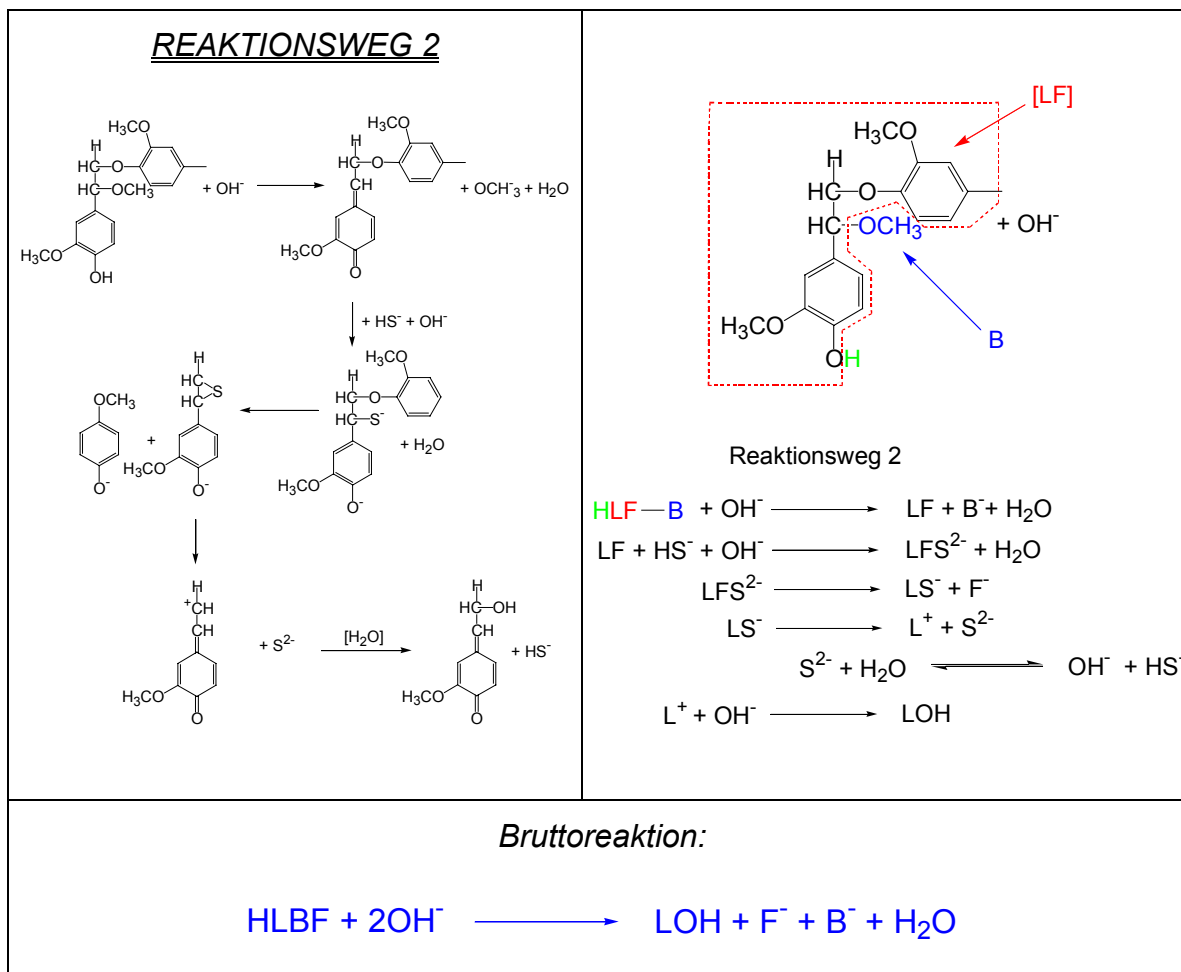


Abbildung 95. Reaktionswege der Delignifizierungsreaktionen

Im ersten Reaktionsschritt erfolgt eine β - Arylether Spaltung des aromatischen Ringes, was zu einem Verbrauch von einem OH^- - Ion pro Molekül führt. Im zweiten Reaktionsschritt kommt es zu einer α - Spaltung von einer Methoxygruppe und einer β - Spaltung des aromatischen Ringes was den Verbrauch von zwei OH^- - Ionen verursacht. Die HS^- - Ionen spielen die Rolle des Spaltungskatalysators und werden während dieser Reaktionen nicht verbraucht. Der einzige Verbrauch dieser Ionen erfolgt nur bei der Abspaltung von Methylgruppen, also bei der Bildung von Methylcaptanen (z.B. CH_3SH) (siehe Kapitel 2.2.2).

Erstellung eines kinetischen Modells

In diesem Abschnitt wird ein vereinfachtes theoretisches Modell erarbeitet, das alle wesentlichen Einflussfaktoren für den Sulfataufschluss berücksichtigt. Als Grundlage für dieses Modell dient das Modell von Gustafson (Kapitel 2.2.3.4).

Die kinetische Gleichung für die Delignifizierung bekommt folgende Form:

$$\frac{dL}{dt} = k_1 * \exp\left(\frac{E_{a1}}{RT}\right) * (L_0 - L_L) * [OH]^{-a} * [HS]^{-d}$$

$$[OH] = [OH_0] - bL - cZ$$

Gleichung [46]

a - Reaktionsordnung bezüglich OH ⁻	c - mittlere Zahl der verbrauchten OH ⁻ - Ionen je gespaltene Kohlenhydrateinheit
d - Reaktionsordnung bezüglich HS ⁻	L - Zahl der abgespaltenen Ligninmoleküle
E _{a1} - Aktivierungsenergie	Z - Zahl der abgespaltenen Kohlenhydratmoleküle
k ₁ - Reaktionsgeschwindigkeitskonstante	L _L - Ligninkonzentration in der Lauge
OH ₀ - Anfangskonzentration von OH ⁻ - Ionen	L ₀ - Ligninkonzentration im Holz
HS - Anfangskonzentration von HS ⁻ - Ionen	
b - mittlere Zahl der verbrauchten OH ⁻ - Ionen je gespaltene Lignineinheit	

Bestimmung der Gleichungskonstanten

Die Konzentrationen der einzelnen chemischen Komponenten der Weißlauge lassen sich einfach aus den gegebenen Größen Alkalicharge und Sulfidität ausrechnen.

◆ *Anfangskonzentration von OH⁻ - Ionen (OH₀)*

Die Anfangskonzentration der OH⁻ - Ionen wird aus der Alkali Charge durch folgende Gleichung berechnet:

$$OH_0 = \frac{ACh * Holzmenge [g]}{100 * c1 * Kochlaugenmenge [l] * M_{NaOH}} \left[\frac{mol}{l} \right]$$

Gleichung [47]

ACh = Alkali Charge

 M_{NaOH} = Molmasse von NaOH (40 [g/mol]) M_{Na_2O} = Molmasse von NaOH (62 [g/mol])

c1 = Konwertierungsfaktor

$$c1 = \frac{M_{Na_2O}}{2 * M_{NaOH}}$$

◆ *Die Menge des Na₂S*

Die Menge des Natriumsulfides (Na₂S) wird aus der Sulfidität berechnet.

$$Na_2S = \frac{Sulfidität * Aktivalkali}{100 * c2}$$

Gleichung [48]

c2 = Konwertierungsfaktor

$$c2 = \frac{M_{Na_2O}}{M_{Na_2S}}$$

 M_{NaOH} = Molmasse von NaOH (40 [g/l]) M_{Na_2O} = Molmasse von Na₂OH (62 [g/l])

◆ *Ligninkonzentration im Holz (L₀)*

Da die Bestimmung der Konzentration des Lignins im Holz kompliziert ist, wird sie mit Hilfe der Literaturdaten abgeschätzt⁹⁴. In Tabelle 3 wurde die chemische Zusammensetzung von verschiedenen Holzarten dargestellt. Der mittlere Ligningehalt im Holzgewebe beträgt bei Pinie 28% und bei Eucalyptus 26%.

Durch die unteren Gleichungen lässt sich die Konzentration des Lignins im Holz berechnen.

$$L_{\text{Pinie}} = \frac{(100 - A_{\text{Euc}})}{100} * \text{Holzmenge [kg]} * LA_{\text{Pinie}}$$

$$L_{\text{Eucalyptus}} = \frac{A_{\text{Euc}}}{100} * \text{Holzmenge [kg]} * LA_{\text{Eucalyptus}}$$

Gleichung [49]

A_{Euc} = Eucalyptusanteil [%]

LA_{Pinie} = Ligninanteil für Pinie [%]

$LA_{\text{Eucalyptus}}$ = Ligninanteil für Eucalyptus [%]

◆ *Ligninkonzentration in der Lauge (L_L)*

Jede abgespaltene Lignineinheit enthält zumindest eine Phenyleinheit deren Konzentration daher mit der Konzentration des gelösten Lignin gleichgesetzt werden kann. Das MIR-Spektrum der Schwarzlaugen zeigt bei etwa 1500 cm^{-1} (Abbildung 96)

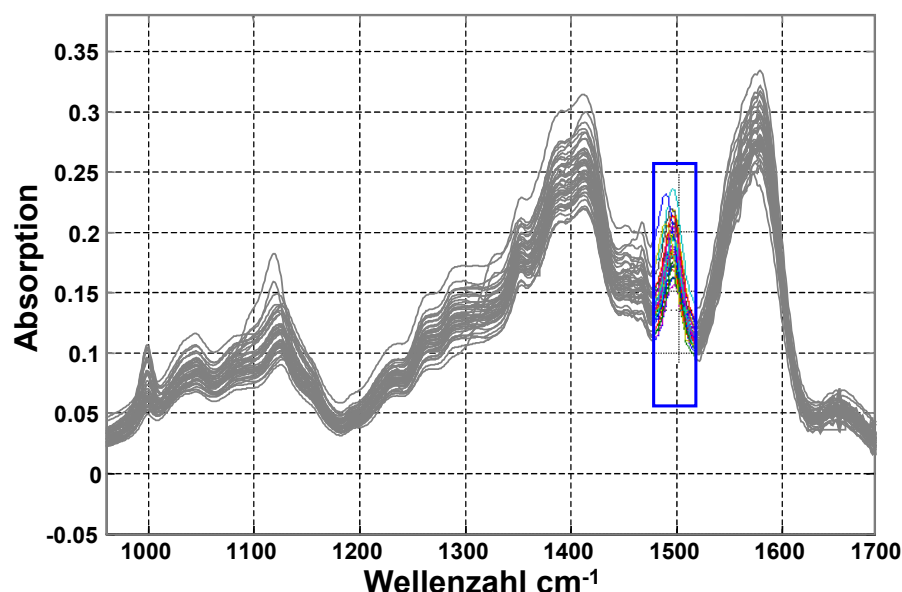


Abbildung 96. Das MIR-Spektrum der Schwarzlaugen bei ca. 1500 cm^{-1} als Grundschwingung der Aromaten

die spezifische Absorptionsbande der Phenyleinheiten (Grundschwingung der Aromaten), die nicht von Absorptionen anderer Molekülgruppen überlagert wird. Daher kann die Intensität dieser Bande als Maß für die Ligninkonzentration benutzt werden. Dies wird durch die hohe Korrelation der Masse der Ausfällung bei $pH 9.8$ mit der Intensität

der Aromatenbande (Abbildung 57) bestätigt. Die spektrale Intensität wird durch Integration über den Wellenzahlbereich zwischen 1476 cm^{-1} und 1520 cm^{-1} bestimmt.

◆ *Aktivierungsenergie (E_{a1})*

Gierer⁹⁵ beschreibt das Vorgehen der Delignifizierung durch drei Phasen. Ähnlich wie Gustafson stellt er fest, dass die Anfangsphase (Initialphase) und die Endphase (Residualphase) für die Delignifizierung nicht signifikant sind. In der Tabelle 14 sind die Werte der Aktivierungsenergie für die ersten zwei Phasen der Kochung dargestellt.

Phase	Delignifizierung	
Initial	Pseudo erste Ordnung Geschwindigkeitskonstante bei 140°	$6.3 \cdot 10^{-3}\text{ min}^{-1}$
	Aktivierungsenergie	61 kJ/mol
	Abhängigkeit von $[\text{OH}^-]$ und $[\text{HS}^-]$	unabhängig
Bulk	Pseudo erste Ordnung Geschwindigkeitskonstante bei 170°	$2.1 \cdot 10^{-2}\text{ min}^{-1}$ $1.4 \cdot 10^{-2}\text{ min}^{-1}$
	Aktivierungsenergie	150 kJ/mol
	Abhängigkeit von $[\text{OH}^-]$ und $[\text{HS}^-]$	lineare Abhängigkeit von $[\text{OH}^-]$; leichte Abhängigkeit von $[\text{HS}^-]$

Tabelle 14. Werte der Aktivierungsenergie für die Initial- und Bulkphase der Kochung

Die optimale Aktivierungsenergie für die obige Gleichung [46] wurde durch einen Suchalgorithmus bestimmt. Auf Grund dessen, dass die Bulkphase die wichtigste Phase der Kochung ist, befindet sich der Suchbereich zwischen 110 – 150 kJ/mol. Die Gleichung wird integriert und die optimale Aktivierungsenergie wird durch den kleinsten Fehler des Modells bestimmt.

Ermittlung der Startwerte für den OH^- - Ionen Verbrauch

Das Ziel der Delignifizierung ist das möglichst vollständige Herauslösen des Lignins aus dem Holzgewebe. Gierer⁹⁶ stellte die wichtigsten Reaktionen der Delignifizierung und ihre möglichen Produkte vor (siehe Kapitel 2.2.2). Auf dieser Basis wird vom Autor

dieser Arbeit eine allgemeine Lignineinheit ermittelt, die alle wichtigen chemischen Bindungen und Substituenten enthält, die während der Delignifizierungsreaktionen abgespaltet werden können (Abbildung 97).

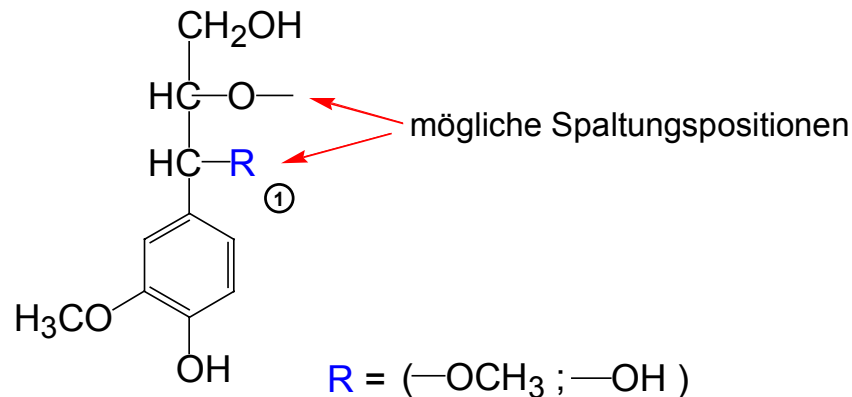


Abbildung 97. Allgemeine Lignineinheit mit gekennzeichneten Reaktionsstellen

Wenn sich an der Reaktionsstelle ① eine Hydroxylgruppe (–OH) befindet, wird die Abspaltungsreaktion mit dem Verbrauch von einem OH[–]- Ion pro Molekül verlaufen und im Falle der Methoxygruppe (–OCH₃) mit dem Verbrauch von 2 Ionen.

Als Basis für das *Auszählungsverfahren* wird ein Ligninkomplex mit 94 Einheiten von Glasser⁹⁷ benutzt, in dem für die Delignifizierung spezifische Bindungen, Substituenten und Atome gezählt werden. Dieser Ligninkomplex ist in Abbildung 98 dargestellt.

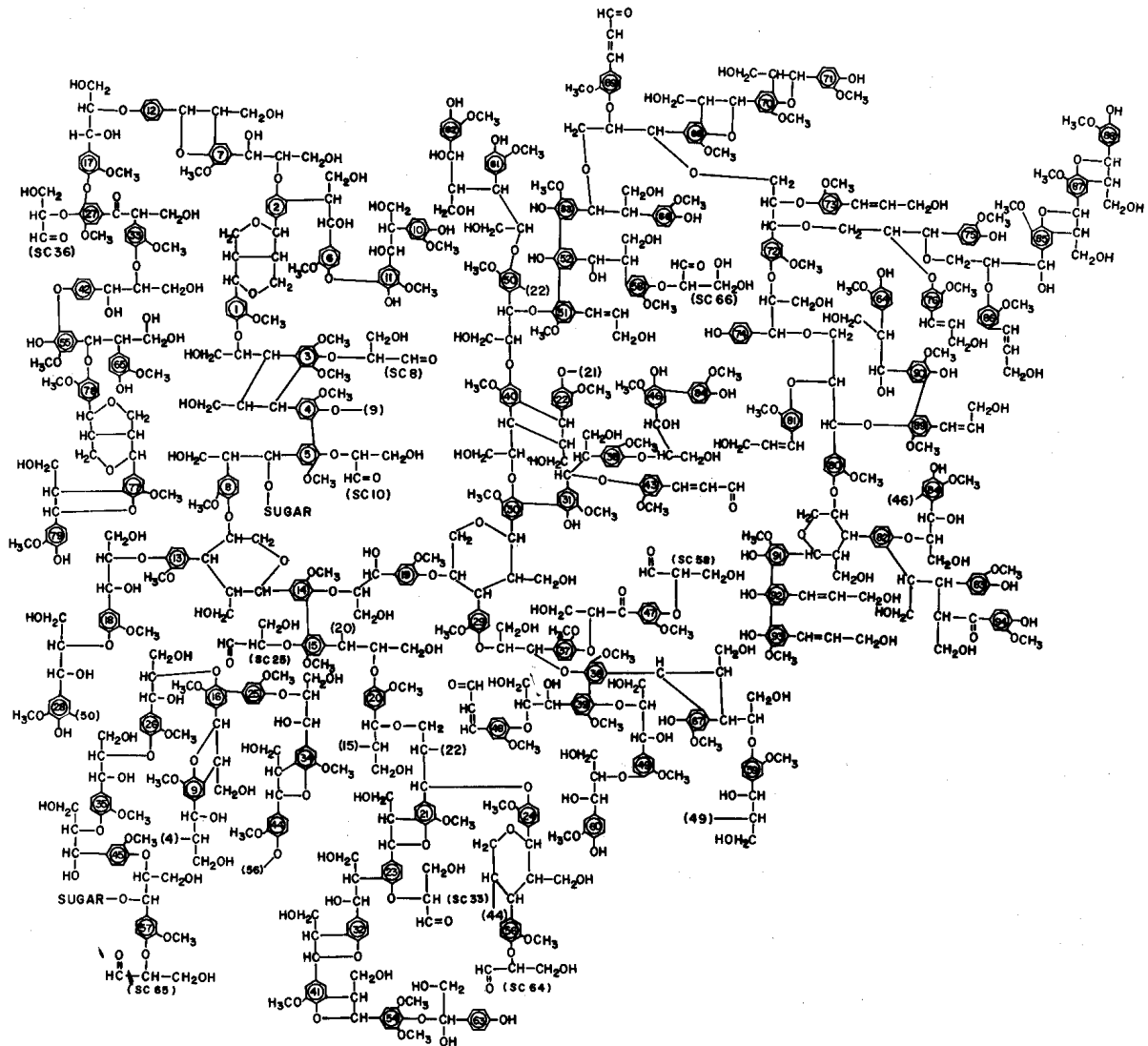


Abbildung 98. Ligninkomplex für Nadelholz (nach Glasser)

Das Ergebnis der Auszählung ist in der Abbildung 99 und der nebenstehenden Tabelle zusammengefasst.

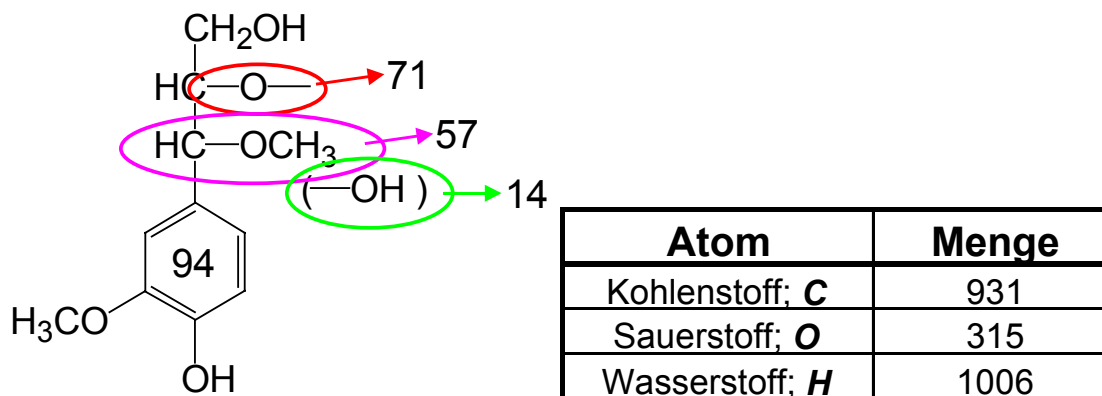


Abbildung 99. Ergebnisse der Auszählungsanalyse des Ligninkomplexes

Im obigen Ligninkomplex befinden sich 14 Reaktionsstellen die mit dem Verbrauch von einem OH^- - Ion und 57 die mit dem Verbrauch von zwei OH^- - Ionen verlaufen werden. Das führt zu folgender Aussage:

Um diesen Ligninkomplex vollständig zu spalten werden 128 OH^- - Ionen verbraucht. Das macht in etwa 1,36 OH^- - Ionen für jede Spaltungsreaktion.

Diese Ermittlung des Mittelwerts liefert den Startwert für den Suchalgorithmus, für die Modellkonstanten und definiert die mittlere Zahl der verbrauchten OH^- - Ionen für jede gespaltene Lignineinheit bei der Delignifizierung (Gleichung [46] Konstante b).

Reaktionsordnung

Die Reaktionsordnung der Delignifizierung wird durch Konstanten (a) und (d) beschrieben. Für die obige Gleichung [46] werden sie ähnlich wie bei der Aktivierungsenergie durch den automatischen Suchalgorithmus bestimmt. Bei den kinetischen Modellen die in Kapitel 2.2.3.4 diskutiert wurden, liegen Reaktionsordnungen kleiner 1 vor. Die Reaktionsordnung im Bezug auf OH^- - Ionen befindet sich im Bereich von 0,5 bis 0,8 und im Bezug auf HS^- - Ionen von 0,2 bis 0,4. Auf dieser Basis werden die optimalen Werte für die Konstante a im Bereich von 0,4 bis 1,0 und für Konstante d von 0,1 bis 0,6 gesucht.

5.3.1.2 Modellierung des Kohlenhydratabbaus

Eine der unerwünschten Reaktionen des Zellstoffaufschlusses ist die Degradation der Kohlenhydrate, die sogenannte Peeling – Reaktion (siehe Kapitel 2.2.2). Bei dieser Reaktion werden OH^- - Ionen verbraucht. In Tabelle 15 ist der Reaktionsweg und die Bilanzgleichung für die Peeling – Reaktion dargestellt.

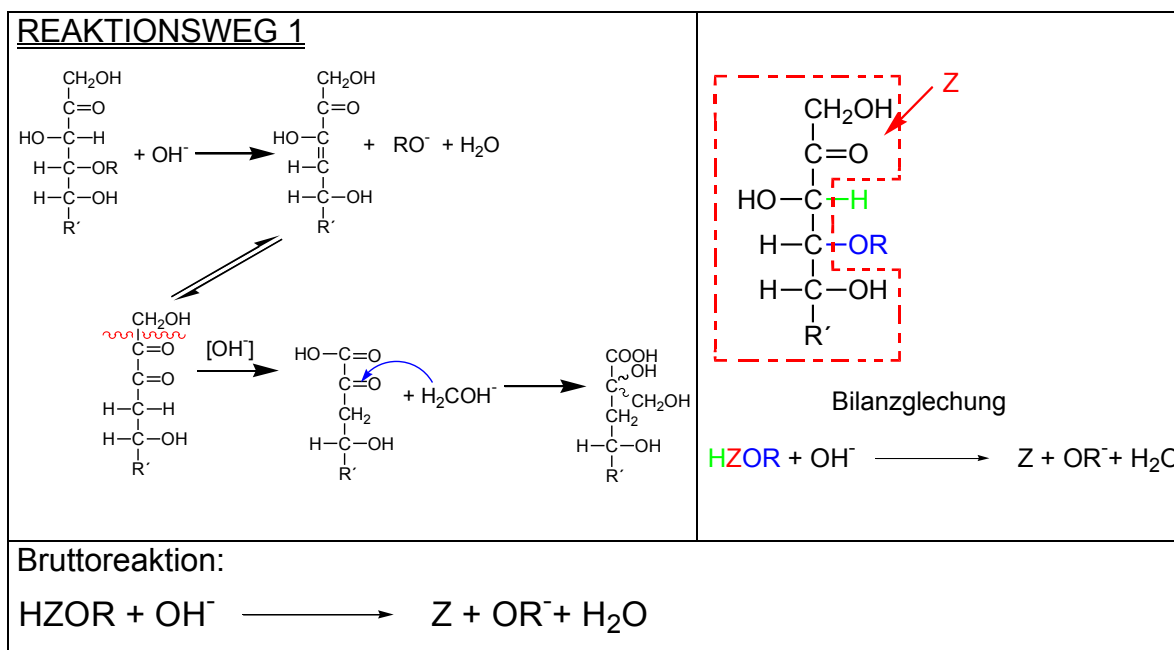


Tabelle 15. Reaktionsweg der Peeling – Reaktion

Die Abspaltung einer Zuckereinheit erfolgt unter Verbrauch von einem OH^- - Ion pro Ligninmolekül.

Erstellung eines kinetischen Modells

Zur Beschreibung des Kohlenhydratabbaus werden die Gustafsonsgleichung und Gierers These⁹⁸ herangezogen. Gierer sagt, dass die Abbaureaktionen der Kohlenhydrate nur von OH^- - und HS^- - Ionen beeinflusst werden, verbraucht werden jedoch nur die OH^- - Ionen. HS^- - Ionen schützen die Kohlenhydrate, sie stoppen die Peelingreaktion und werden während der Reaktion wieder zurückgebildet. Aus diesem Grund werden sie in der Gesamtgleichung nicht berücksichtigt. Im hier vorgestellten Modell werden

die drei Kochungsphasen (Initial, Bulk und Residual) mittels folgender Gleichung zusammengefasst:

$$\frac{dZ}{dt} = k_2 * \exp\left(\frac{-Ea_2}{RT}\right) * (Z_0 - Z_Z) * [OH]$$

$$[OH] = [OH_0] - bL - cZ$$

Gleichung [50]

Ea_2 - Aktivierungsenergie	L - Zahl der abgespaltenen Ligninmoleküle
k_2 - Reaktionsgeschwindigkeitskonstante	Z - Zahl der abgespaltenen Kohlenhydratmoleküle
OH_0 - Anfangskonzentration von OH^- Ionen	Z_Z - Kohlenhydratkonzentration in der Lauge
b - mittlere Zahl der verbrauchten OH^- Ionen je gespaltene Lignineinheit	Z_0 - Kohlenhydratkonzentration im Holz
c - mittlere Zahl der verbrauchten OH^- Ionen je gespaltene Kohlenhydrateinheit	

Bestimmung der Gleichungskonstanten

Kohlenhydratkonzentration im Holz (Z_0)

Die Konzentration der Kohlenhydrate im Holz wird ähnlich wie die des Lignins abgeschätzt. Aus Tabelle 3 werden die mittleren Werte für die Kohlenhydratkonzentrationen entnommen (Eucalyptus – 47% Cellulose und 27% Hemicellulose; Pinie – 44% Cellulose und 26% Hemicellulose).

Mit Hilfe der folgenden Gleichungen lässt sich die Konzentration des Lignins im Holz berechnen.

$$Z_{\text{Pinie}} = \frac{(100 - A_{\text{Euc}})}{100} * \text{Holzmenge [kg]} * ZA_{\text{Pinie}}$$

$$Z_{\text{Eucalyptus}} = \frac{A_{\text{Euc}}}{100} * \text{Holzmenge [kg]} * ZA_{\text{Eucalyptus}}$$

Gleichung [51]

A_{Euc} = Eucalyptusanteil [%]
ZA_{Pinie} = Kohlenhydratanteil bei Pinie [%]
$ZA_{\text{Eucalyptus}}$ = Kohlenhydratanteil bei Eucalyptus [%]

Kohlenhydratkonzentration in der Lauge (Z_L)

Die Bestimmung der Kohlenhydratkonzentration in der Kochlauge kann nicht auf dieselbe Weise wie bei der Ligninkonzentration durchgeführt werden, denn das MIR-Spektrum der Schwarzlaugen zeigt keine spezifische Absorptionsbande die nur den

Kohlenhydraten zugewiesen werden kann. Es gibt zwar Absorptionsbanden die annähernd Kohlenhydrate beschreiben ($1040 - 1150 \text{ cm}^{-1}$; 1580 cm^{-1}) (siehe Tabelle 11), diese werden aber von Schwingungen anderer Molekülgruppen zu sehr überlagert, um eine ausreichend genaue Bestimmung der Kohlenhydratkonzentration durchführen zu können. Daher wird die Konzentration der Kohlenhydrate in der Schwarzlauge nach der Kochung indirekt bestimmt. Die Kohlenhydratkonzentration in der Schwarzlauge (Z_L) ist die Differenz der Kohlenhydratkonzentration im Holz (Z_0) und im Zellstoff (Z_Z) (Gleichung [52])

$$Z_L = Z_0 - Z_Z$$

Gleichung [52]

Z_L = Kohlenhydratkonzentration in der Schwarzlauge

Z_0 = Kohlenhydratkonzentration im Holz

Z_Z = Kohlenhydratkonzentration im Zellstoff

Die Kohlenhydratkonzentration im Zellstoff (Z_Z) errechnet sich wiederum aus der Zellstoffkonzentration selbst, also der Ausbeute (Z_{Ausbeute}) und dem Ligninanteil ($L_{\text{Kappazahl}}$) (Gleichung [53])

$$Z_Z = Z_{\text{Ausbeute}} - L_{\text{Kappazahl}}$$

Gleichung [53]

Z_Z = Kohlenhydratkonzentration im Zellstoff

Z_{Ausbeute} = Kohlenhydratkonzentration (berechnet aus der Ausbeute)

$L_{\text{Kappazahl}}$ = Ligninanteil im Zellstoff (berechnet aus der Kappazahl)

Die Beschreibung der Berechnung der Ligninmenge aus der Kappazahl wurde schon im Kapitel 2.2.4.1 beschrieben.

Aktivierungsenergie (Ea_2)

Die optimale Aktivierungsenergie für die Gleichung [50] wurde bereits durch einen Suchalgorithmus bestimmt. Malcon und Grace⁹⁹ geben eine Aktivierungsenergie in Höhe von 90 kJ/mol an. Der Suchbereich befindet sich deswegen zwischen 70 – 110 kJ/mol. Die Gleichung wird integriert und die optimale Aktivierungsenergie wird durch den kleinsten Fehler des Modells bestimmt.

5.3.2 Beschreibung des mathematischen Verfahrens

Die Delignifizierungs- und Peelingreaktionen deren Mechanismen in Kapitel 2.2.2 vorgestellt wurden, verlaufen während des Aufschlusses parallel. Die OH^- - Ionen werden sowohl beim Herauslösen des Lignins als auch bei der Degradation der Kohlenhydrate verbraucht. Aus diesem Grund werden diese beiden Reaktionen als Parallelreaktionen betrachtet. Die Differentialgleichungen Gleichung [46] und Gleichung [50] werden als ein gekoppeltes Gleichungssystem betrachtet und führen zu folgender Gleichung:

$$\begin{cases} \frac{dL_L}{dt} = k_0 * \exp\left(\frac{-Ea_1}{RT}\right) * (L_0 - L_L) * [\text{OH}]^a * [\text{HS}]^d \\ \frac{dZ_Z}{dt} = k_1 * \exp\left(\frac{-Ea_2}{RT}\right) * (Z_0 - Z_Z) * [\text{OH}] \end{cases}$$

$$[\text{OH}] = [\text{OH}_a] - bL - cZ$$

Gleichung [54]

Die mathematischen Berechnungen (Bestimmung der Anfangskonzentrationen, Lösen der Differentialgleichungen, Finden der optimalen Gleichungskonstanten) werden mit Hilfe von Matlab durchgeführt.

Vorbereitung der Daten

Um obiges Gleichungssystem lösen zu können, müssen die Messwerte erst modifiziert werden. Die Ligninkonzentration in der Lauge (L_L), die durch Integration des Wellenzahlbereichs zwischen 1476 cm^{-1} und 1520 cm^{-1} bestimmt wurde, korreliert nicht direkt mit der Konzentration des Lignins im Holz (L_0). Die erste Größe (L_L) hat keine Einheit und die zweite (L_0) ist in [kg] angegeben. Aus diesem Grund werden beide Größen auf den Bereich von 0 bis 1 normiert. Die Normierung erfolgt nach dem Maximum-Minimum-Verfahren (Kapitel 4.3.3). Die Konzentrationen der OH^- - Ionen, HS^- - Ionen, Z_0 und Z_L können jedoch ohne Normierung für die Berechnung verwendet werden.

Bestimmung der optimalen Gleichungskonstanten

Die Suchkriterien für die optimalen Gleichungskonstanten und deren Begründung wurden schon in Kapitel 5.3.1.2 diskutiert. In Tabelle 16 sind alle Parameter und die Suchbereiche zusammengestellt.

Reaktion	Aktivierungsenergie [kJ/mol]	Geschwindigkeitskonstante	a	b	c	d
Delignifizierung	110 - 150	$5,0 \cdot 10^{13} - 5,0 \cdot 10^{14}$	0,4 - 1,0	0,9 - 1,8	-	0,1 - 0,6
Peeling	70 - 110	$5,0 \cdot 10^8 - 5,0 \cdot 10^9$	-	-	0,5 - 1,8	-

Tabelle 16. Parameter + Suchbereiche für die Gleichungskonstanten

Bei der Ermittlung des optimalen Parametersatzes werden numerisch alle möglichen Parameterkombinationen untersucht. Die Parameter werden in die Gleichung [54] eingesetzt, eine numerische Integration vorgenommen wird und der Modellfehler berechnet.

Die Suche nach dem optimalen Parametersatz erfolgt auf drei unterschiedlichen Wegen.

Einerseits werden alle möglichen Kombinationen geprüft, wobei sich die Parameter in ihrem Bereich mit kleinem Variationsschritt ändern. Die Rechenzeiten sind bei dieser Methode sehr lang. Zweitens wird eine Methode benutzt, in der die Parameter zunächst in einem größeren Intervall gesucht werden, um dann im zweiten und weiteren Schritten das Intervall zu verkleinern. Auf diese Weise werden die Suchbereiche immer kleiner, was zur Bestimmung der optimalen Parameter für die Modellgleichung führt. Kriterium für diese Suche ist der kleinste Vorhersagefehler. Durch die beiden Methoden wird gezeigt, dass bei jedem Parameter nur ein Minimum auftreten wird. Dem zufolge wird eine dritte Suchfunktion programmiert, die beim Erreichen des Minimums die Parametersuche abbricht. Die beiden letzten Methoden verkürzen die Suchzeit.

Lösen der Gleichungen

Die numerische Lösung der Gleichung [54] findet nach der Runge-Kutta Methode vierter Ordnung statt. Der schematische Lösungsweg ist in Abbildung 100 dargestellt.

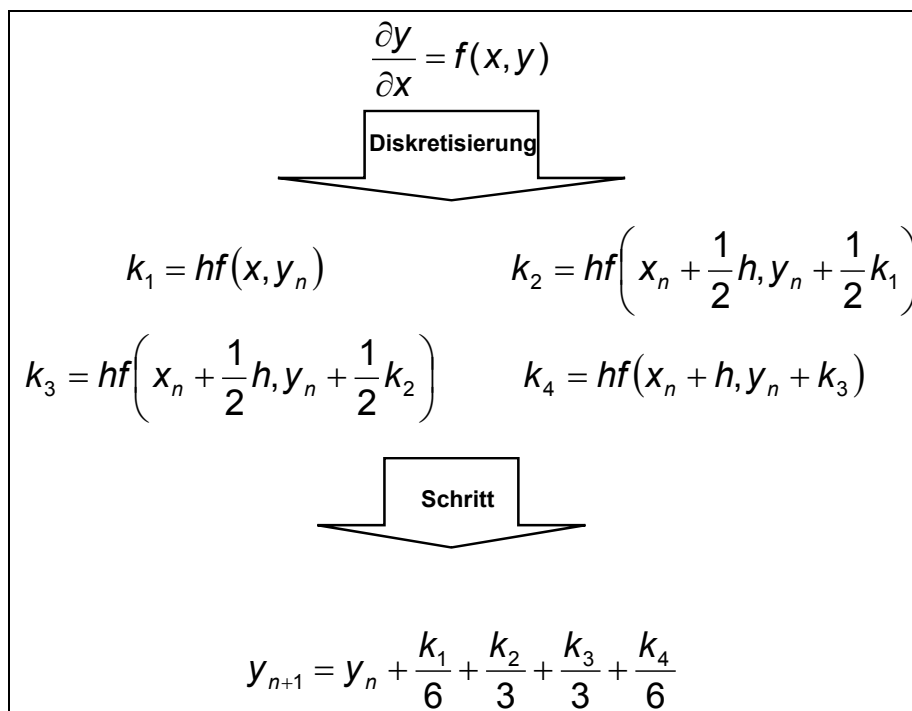


Abbildung 100. Runge-Kutta-Methode 4. Ordnung

(Quelle: www-ibt.etec.uni-karlsruhe.de/vorlesungen/fs_computational/V2.pdf vom 05.11.2002)

Die Integration der Gleichungen wird für die beiden Phasen des Kochprozesses – die Aufheizphase und die Kochphase getrennt ausgeführt. Die Aufheizphase wird für alle Kochungen gleich durchgeführt. Der Inhalt des Reaktors wird in einer vorgegebenen Zeit (60 Min) auf die gewünschte Kochtemperatur aufgeheizt. Danach wird die vorge-sehene Reaktionszeit bei konstanter Temperatur bis zum Reaktionsende gekocht. Jede Gleichung wird deswegen über zwei Zeitintervalle integriert - von $t_o = 0$ bis $t_{heiz} = 60$ [Min] für die Aufheizphase und von t_{heiz} bis t_{end} für die Kochphase.

5.3.3 Ergebnisse und Diskussion

Das Hauptziel der Modellierung ist es, ein Vorhersagemodell zu finden, das den Konzentrationsverlauf des Lignins in der Schwarzlauge und den Verbrauch der OH^- -Ionen während der Kochung beschreiben kann. Die Lösung des Differentialgleichungssystems (Gleichung [54]) ist in Tabelle 17 und in Gleichung [55] dargestellt. In Tabelle 17 ist der berechnete optimale Parametersatz aufgeführt, der die Korrelation zwischen der Delignifizierungs- und Peeling-Reaktion beschreibt.

Reaktion	Aktivierungsenergie [kJ/mol]	Geschwindigkeitskonstante	a	b	c	d
Delignifizierung	131,05	$1,05 \cdot 10^{14}$	0,625	1,285	-	0,205
Peeling	92,95	$1,075 \cdot 10^9$	-	-	1,20	-

Tabelle 17. Parameterkombination des Modells zur Vorhersage der Ligninkonzentration in der Schwarzlauge

Unter der Annahme dieser Parameterkombination bekommt das Modell folgende Form:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dL_L}{dt} = 10,5e^{13} * \exp\left(\frac{-131,05}{RT}\right) * (L_0 - L_L) * [OH]^{0,625} * [HS]^{0,205} \\ \frac{dZ_L}{dt} = 1,075e^9 * \exp\left(\frac{-92,95}{RT}\right) * (Z_0 - Z_L) * [OH] \end{array} \right.$$

$$[OH] = [OH_a] - 1,285 * L - 1,20 * Z$$

Gleichung [55]

In Kapitel 5.3.1.1 wurde mit Hilfe des *Auszählungsverfahrens* eine theoretische Berechnung für den Verbrauch der OH^- - Ionen (Konstante b) bei der Delignifizierung durchgeführt. Diese Auszählung liefert einen Wert von etwa 1,36 OH^- - Ionen für jede Aryletherspaltung. Durch den Suchalgorithmus wurde ein Verbrauch von 1,285 OH^- - Ionen für eine Spaltungsreaktion berechnet. Die Annahme aus dem *Auszählungsverfahren* zeigt also eine geringe Abweichung von dem berechneten Wert für den Verbrauch der OH^- - Ionen. Diese Differenz wird durch einen unterschiedlichen Abspaltungsgrad verursacht. Beim *Auszählungsverfahren* wurde angenommen, dass der Delignifizierungsprozess vollständig abläuft und durch die Reaktion nur monomere Produkte entstehen. Diese Annahme ist nicht ganz korrekt, da durch die Abspaltungsreaktionen nicht nur Monomere, sondern auch in gewissen Mengen auch Di- und Trimere (Tabelle 18) gebildet werden.

	Anteil in [%]
Monomere	54,7 %
Dimere	27 %
Trimere	12,9%
Oligomere	6,4 %

Tabelle 18. Bilanz der Abspaltungsreaktionen für Nadelholz¹⁰⁰

Die Ergebnisse der anderen Konstanten sind vergleichbar mit den bereits veröffentlichten Daten. Gierer und Gustafson betrachten die Delignifizierungsreaktion als Reaktion gebrochener Ordnung. Bei Gustafson beträgt der Parameter a für die Initialphase der Kochung 0,1, Bulkphase 0,5 und für die Residualphase 0,7. Durch die Verbindung aller drei Phasen und die Annahme, dass die Initial- und die Residualphase einen geringen Einfluss auf die Reaktionen haben, kommt man zur Konstanten $a = 0,625$. Dies bestätigt die These von Gierer und Gustafson, dass die Delignifizierungsreaktionen vor allem in der Bulkphase stattfinden.

In Abbildung 101 wird das Ergebnis der Modellierung der Ligninkonzentration in der Schwarzlaugung und der Verbrauch von OH^- -Ionen während der Kochung dargestellt.

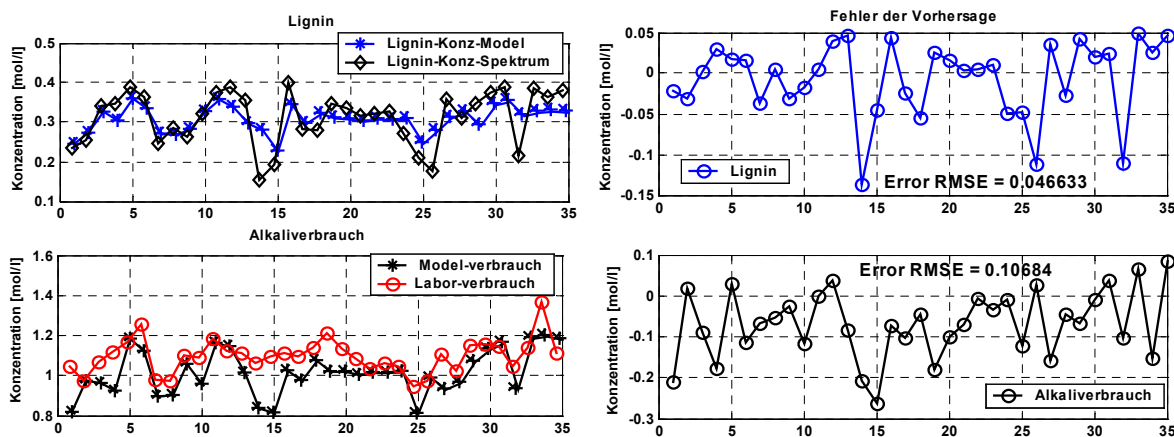


Abbildung 101. Vorhersage für Delignifizierung und Verbrauch von OH^- -Ionen während der Kochung (links); Fehler der Vorhersage (rechts)

Der linke Teil der Abbildung vergleicht die Ergebnisse der Vorhersage mit den Messwerten für die Delignifizierung und den Verbrauch der OH^- -Ionen während der Ko-

chung. Auf der rechten Seite der Abbildung sind die Fehler der Vorhersage (für Lignin und Alkaliverbrauch) dargestellt.

Bei einigen Kochungen (Nr. 14, 26 und 32) weicht die Modellvorhersage der Ligninkonzentration von dem Messwert stark ab. Bei der Modellierung dieser Kochungen, die mit extremen Kochbedingungen (kleine/hohe Temperatur: 160/180°C, kleiner Eucalyptusanteil: 10%, kleine Alkali Charge: 12%) durchgeführt wurden, treten einige Schwierigkeiten auf und deswegen ist der Fehler der Vorhersage größer. Die Kochtemperatur und die Alkalikonzentration sind geschwindigkeitsbestimmende Parameter des Aufschlusses. Die Temperatur beeinflusst die Spaltungsreaktionen der Delignifizierung. Die Spaltung mancher Bindungen, wie z.B. C – C Bindung, wird bei niedrigen Temperaturen (160°C) kaum stattfinden, da diese Reaktion eine höhere Aktivierungsenergie erfordert. Deswegen ist die Ligninkonzentration in der Schwarzlauge kleiner als die durch das Modell berechnete. Bei mittlerer Temperatur (170°C) wird diese Reaktionen auftreten, wodurch die Ligninkonzentration besser vorhergesagt werden kann. Eine Temperatur von 180°C beschleunigt die Spaltungsreaktionen so stark, dass es zu einem umgekehrten Effekt als wie bei niedriger Temperatur kommt. Es wird mehr Lignin aufgelöst als durch das Modell berechnet. In diesem Modell wurde die Aktivierungsenergie allgemein für alle Kochtemperaturen bestimmt, deswegen funktioniert das Vorhersagemodell im Temperaturbereich von 165°C bis 175°C am besten.

Bei niedriger Alkalimenge (12%) wird die Ligninkonzentration in der Schwarzlauge kleiner, als durch das Modell berechnet. Die kleinere Konzentration von OH⁻- Ionen begünstigt die Kondensationsreaktionen und führt zur Ausfällung vom Lignin in der Schwarzlauge.

Bei kleinem Eukalyptusanteil ist die Ligninkonzentration in der Schwarzlauge größer als durch das Modell berechnet. Das ist damit begründet, dass die Laubhölzern im Vergleich zu den Nadelhölzern weniger Lignin enthalten aber die Löslichkeit des Lignins bei Laubhölzern größer ist als bei den Nadelhölzern.

Der Fehler der Vorhersage für die Ligninkonzentration beträgt für dieses Modell ca. 11,4%, wozu aber die oben erwähnte Randkochungen ihn wesentlichen beitragen.

Bei der Modellierung des OH⁻- Ionen Verbrauchs ist der Fehler der Vorhersage größer als im Fall der Ligninkonzentration und beträgt (RMSE = 0,10684 ≈ 8%). Dies ist u.a. durch die Ungenauigkeit der Alkalianalyse verursacht worden (Kapitel 3.2).

Wenn die Randkochungen des Versuchsplanes bei der Modellierung nicht in Betracht gezogen werden, sinkt der Fehler der Vorhersage für die Ligninkonzentration auf 7,7% ab, während der für den OH^- - Ionen Verbrauch sich nur wenig ändert (7,9%). Das Ergebnis ist in Abbildung 102 dargestellt.

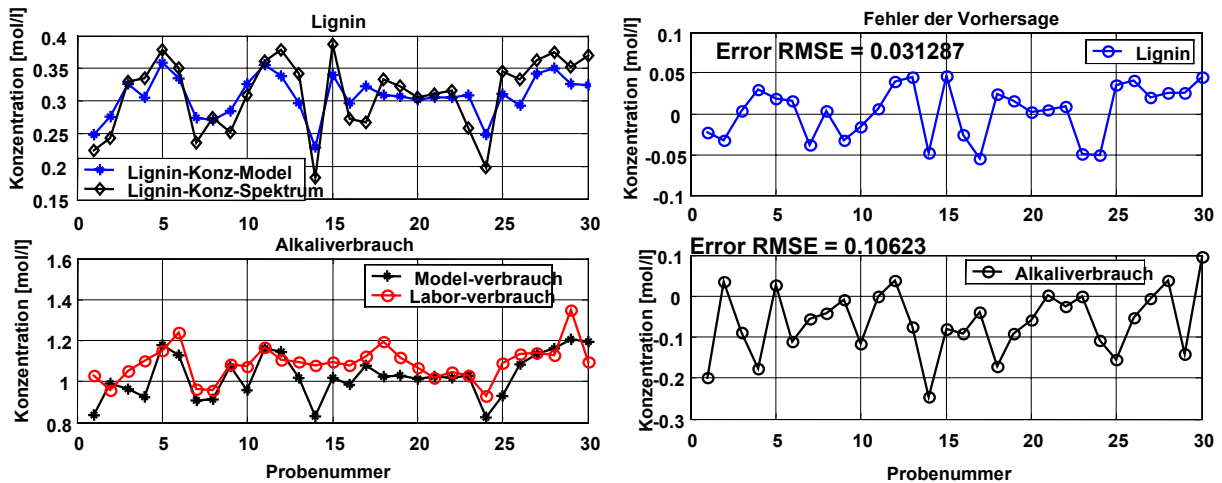


Abbildung 102. Vorhersage für Delignifizierung und Verbrauch der OH^- - Ionen während der Kochung (ohne Ausreißer)

Nach dem Entfernen von Ausreißern ist das Modell eine genaue Vorhersage für den Aufschluss, in dem die Kochparameter nicht weit von dem mittleren Bereich des Versuchsplanes abweichen (siehe Tabelle 7).

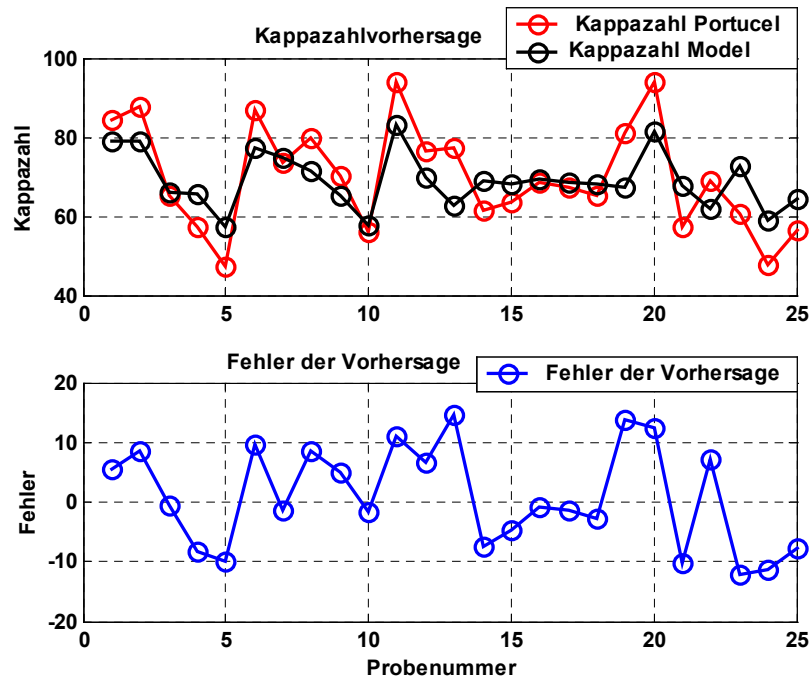


Abbildung 103. Vergleich der Vorhersage-Kappazahl mit der Labor-Kappazahl

Im oberen Teil der Abbildung 103 ist ein Vergleich zwischen der Vorhersage- und der Labor-Kappazahl dargestellt. Der Fehler der Vorhersage beträgt 8,4% und ist etwas größer als der Fehler der Vorhersage der Ligninkonzentration (Abbildung 103 – unterer Teil). Dieser Unterschied kann durch die Ungenauigkeit der Kappazahlanalyse verursacht worden (Kapitel 2.2.4.1) sein.

Ausblick

6 Ausblick

Die Messungen an Kochlaugen bei der Zellstoffherstellung zeigen, dass die Infrarotspektroskopie in Verbindung mit chemometrischen Auswertemethoden eine Alternative darstellt, die Konzentration von chemischen Inhaltsstoffen auch in komplexen Mischungen zu bestimmen. Im Vergleich zu traditionellen Analysemethoden (nasschemischen Analytik) bietet die NIR-Spektroskopie viel mehr Vorteile wie z.B.:

- ◆ Schnelle Ergebnisse der Analysen
- ◆ Genaue Kenntnis des Messfehlers
- ◆ Keine umweltschädlichen Analysechemikalien erforderlich
- ◆ Lückenlose Dokumentation vom Rohstoff bis zum Endprodukt
- ◆ Gewinnmaximierung durch Prozessoptimierung und Einsparung von Personal (z.B. in Labors)
- ◆ Besseres Einhalten gesetzlicher Anforderungen bei Verringerung des "Sicherheitsabstandes"
- ◆ Erhöhung der Zahl der Stichproben verbessert die Qualitätskontrolle der Rohstoffe und Endprodukte

Neben den aus den IR-Spektren berechneten Konzentrationen von Lignin und Aktivalkali können auch andere Größen z.B. Natriumsulfid- und Natriumsulfat- Konzentrationen bestimmt werden. Diese dienen als Eingangsgrößen zur Prozessoptimierung der Zellstoffherstellung. Schon mit zwei in dieser Arbeit bestimmten Konzentrationen (Lignin und Aktivalkali) als Eingangsgrößen, ließen sich gute Vorhersagen für einige der wichtigsten Qualitätsparameter (z.B. Kappazahl, Ausbeute, Viskosität) des erzeugten Zellstoff erzielen. Daraus kann geschlossen werden, dass sich enorme Verbesserungen der Ausbeute und der Qualität des Zellstoffs und Papiers erzielen lassen, wenn eine Optimierungsmethode basierend auf den IR-Spektren eingesetzt wird. Für eine Verbesserung der Berechnung können folgende Maßnahmen empfohlen werden:

- ◆ Erhöhung der Zahl der Proben → größere Genauigkeit der Vorhersagemodelle
- ◆ Erweiterung der Messungen um Kinetikuntersuchung → Möglichkeit der besseren Prozessesüberwachung
- ◆ Erweiterung des Eingangsraumes (z.B. um Messung der Holzmischung) → breitere Einsatzmöglichkeit des Vorhersagemodells
- ◆ Eine Verbesserung der Genauigkeit der nasschemischen Analyse → größere Genauigkeit des IR-Modelle

Die Infrarotspektroskopie und die Auswertung der Spektren durch neue mathematische Verfahren lassen sich auch auf andere Anwendungsfelder übertragen, bei denen chemische Zusammensetzungen qualitativ und quantitativ bestimmt werden sollen oder Größen, die von der chemischen Zusammensetzung abhängen, auf indirektem Wege bestimmt werden sollen. Weitere Einsatzgebiete wurden beispielsweise auch in anderen *SALOME* Teilprojekten gezeigt. Bei der Faserplattenfabrik „FUNDER“ wurde die Prozessoptimierung der Produktion von Faserplatten durchgeführt. Bei der Zellstofffabrik „IGGESUND“ wurde das Problem der Chemikalienrückgewinnung modelliert.

Als weitere Einsatzgebieten bieten sich beispielsweise Nahrungsmittelherstellung (Alkohol-, Fettgehalt), Abwasserreinigung, Medizin (Blutzucker) u.a. an.

Zusammenfassung

7 Zusammenfassung

Vorliegende Arbeit beschäftigte sich mit den Einsatzmöglichkeiten der IR-Spektroskopie zur Prozessüberwachung sowie zur Analyse der Produktionslaugen bei der Zellstoffherstellung nach dem Sulfatverfahren. Bei diesem Prozess werden Qualität und Ausbeute des Zellstoffs neben den Parametern wie Kochtemperatur und Kochzeit besonders durch die Konzentrationen der eingesetzten Chemikalien beeinflusst. Die bisher üblichen zeitaufwendigen nasschemischen analytischen Methoden sind für eine prozessparallele Konzentrationsbestimmung ungeeignet und es gelang im Rahmen dieser Arbeit erstmals, eine inline-System zu entwickeln, welches mittels IR-Sensorik eine synchrone Beobachtung der Konzentrationen des Multikomponentensystems der sogenannten Schwarzlauge während des Prozesses der Zellstoffherstellung erlaubt.

Dazu wurden mit einem FTIR (Fourier Transformations Infrarot) Spektrometer im Bereich des MIR (mittleres Infrarot) und einem AOTF Spektrometer im Bereich des NIR (nahes Infrarot) Kochlaugen aus Laborkochungen (Schwarzlauge) untersucht. Aus diesen Versuchskochungen im diskontinuierlichen Reaktor standen neben den Kochlaugeproben auch die Daten über Ausbeute und Qualität des erzeugten Zellstoffs zur Verfügung.

Anhand der Absorptionsbanden aus den MIR Spektren konnte auf die chemische Zusammensetzung der Schwarzlauge und so auf die Delignifizierung geschlossen werden. Weiterhin wurde nach Korrelationen zwischen einzelnen Absorptionsbanden und den Kochparametern sowie Zellstoffeigenschaften gesucht. Diese Ergebnisse führen zur Festlegung wichtiger Kenngrößen, die für die Modellierung des Herstellungsprozesses wichtig sind. Es stellte sich heraus, dass die Kochtemperatur und die Alkali-

menge den größten Einfluss auf die Haupt- und Nebenreaktionen haben. Mit den Korrelationen zwischen einzelnen Absorptionsbanden und Kochparametern wurden einfache empirische Modelle berechnet, um die Zellstoffqualitäten (Kappazahl, Ausbeute, mechanische Eigenschaften des Papiers) vorhersagen zu können.

NIR-Spektren der Kochlaugen aus den Laborkochungen wurden zunächst online gemessen. Aus den Spektren konnten nach einer mathematischen Vorverarbeitung durch chemometrische Methoden (PLS) Kalibrationsmodelle für die Vorhersage von Konzentrationen der wichtigsten Inhaltsstoffe (Aktivalkali, Natriumsulfid) und von Zellstoffqualitäten (Kappazahl) berechnet werden.

Nach den erfolgreichen Untersuchungen im Labormaßstab wurde bei dem EU-Projektpartner Firma Portucel eine mehrmonatige Dauerinstallation eines online NIR-Systems aufgebaut. Durch sie konnte in einem realen Produktionsprozess nachgewiesen werden, dass die Alkalikonzentration in der Schwarzlauge online gemessen werden kann und eine Vorhersage der Zellstoffqualitäten wie der Kappazahl möglich ist. Dieses neuartige und erstmals entwickelte inline-System trägt entscheidend zum besseren Verständnis der Zellstoffherstellung bei und ist ein wesentlicher Impuls für eine signifikante Verbesserung der Prozess- und Qualitätskontrolle. Es liefert schneller (ca. 6h vor einer frühest möglichen Labormessung) sichere Ergebnisse hinsichtlich der Zellstoffqualitäten (Kappazahl) und Prozesschemikalien (Aktiv- und Effektivalkali, Sulfidität). Damit kann eine vom Sollwert abweichende Produktqualität schneller und effektiver ausgeregelt werden. Zusätzlich werden mögliche Laborfehler, die bei der nasschemischen Standardanalyse immer wieder vorkommen, ausgeschlossen.

Das Modell kann für jeden Kochprozess ohne weitere umfangreiche Laborarbeiten, wie eine Reihe von Spezialversuchen zur Definition der Reaktionsparameter, verwendet werden, benötigt aber eine lange Kalibrierung und ist nur für die Betriebsbedingungen und die Rohstoffe gültig, die während der Kalibrierung benutzt wurden. Jede Abweichung von diesen Bedingungen kann Grund für Vorhersageungenauigkeiten werden.

Um die Konzentration der organischen Anteile (Lignin) in der Schwarzlauge bestimmen zu können, wurde ein neues Trennverfahren entwickelt, da bis dato keine zuverlässige Methode bekannt war, mit der die Konzentration des Lignins während der Kochung bestimmt werden konnte. Aus der bekannten Abhängigkeit der Löslichkeit des Lignins von dem pH-Wert wurde ein stufenweises Trennverfahren zur Auftrennung nach chemischen Eigenschaften des Lignins untersucht. Dabei konnte gezeigt werden, dass nach Absenkung des pH-Wertes der Schwarzlauge unterschiedliche Stoffmengen wie z.B. Aromaten ausfallen. Diese Methode ist jedoch aufgrund des großen instrumentellen Aufwands für einen großtechnischen Einsatz nicht geeignet.

Ein weiteres Ziel dieser Arbeit war die Entwicklung eines analytischen Modells, das die Delignifizierung beschreibt. Dieses Modell ermöglicht bessere und schnellere Regelung der Zellstoffproduktion. Als Folge der optimierten Prozessregelung können die Zellstoffqualitäten (Kappazahl, mechanische Eigenschaften: Reißlänge, Berstwiderstand, Durchreißfestigkeit u.a.) verbessert, die Streuung der Produktqualitäten verringert, die Ausbeute erhöht und der Energie- und Chemikalienverbrauch gesenkt werden. Damit hat die Zellstofffabrik ein modernes Arbeitsmittel in der Hand, die Produktionskosten effektiv zu senken.

In diesem Modell können die Lignin- und Kohlenhydratkonzentration sowie Aktivalkali, Sulfidkonzentrationen in Abhängigkeit von Temperatur und Zeit auf der Basis von Anfangs- und Endzuständen der Kochung modelliert werden. Auf Grund fehlender Messungen von Zwischenzuständen bei der Kochung, ist die Genauigkeit des Vorhersagemodells auf bestimmte Kochungsbedingungen begrenzt. Der Fehler der Vorhersage steigt, wenn die Kochparameter stark von dem mittleren Bereich des Versuchsplanes abweichen. Die durch die Modelle berechneten Aktivierungsenergien und Reaktionsordnungen für Hydroxid- und Hydrogensulfidionen stimmen gut mit denen von anderen Autoren ermittelten Werten überein. Das berechnete Modell kann als Basisgleichung für die Optimierung der Zellstoffproduktion im diskontinuierlichen Reaktor herangezogen werden. Es muss jedoch noch auf die jeweiligen Reaktionsbedingungen angepasst werden.

Die entwickelten inline-Systeme können nach Adaptierung der Kalibrationsmodelle auch auf andere Produktionsprozesse übertragen werden. So wurden weitere Untersuchungen bei Prozessen des Bierbrauens und bei der Herstellung von Milchprodukten begonnen, deren Beschreibung den Rahmen dieser Arbeit jedoch sprengen würde.

Summary

8 Summary

The present thesis dealt with the application of IR-spectroscopy for process control as well as for the analysis of the process solutions during and after the kraft pulping. In this process quality and yield of pulp will be affected by parameters like temperature and cooking time as well as by the concentrations of the chemicals used. The common time-consuming chemical methods of analysis are unsuitable for real time concentration measurements. In this thesis an inline system is presented, which uses IR-sensor technology for synchronous observation of the concentrations of the multi-component system (black liquor) during the kraft pulping.

The spectra of cooking liquor from laboratory tests (black liquor) was observed by FTIR (Fourier Transformations Infrared) spectrometer in the range of MIR (middle infrared) and by AOTF (Acousto-Optical Tunable Filter) spectrometer in the range of NIR (near infrared). For these tests, not only the samples from the batch reactor were available, but also the data on yield and pulp quality for each sample.

Evaluation of the absorption bands in the MIR-Spectra provided information about the chemical composition of the black liquor and degree of delignification.

Furthermore correlations between single absorptions bands and cooking parameters as well as pulp qualities have been searched for.

The results allow defining characteristics which are important for the modelling of production process. It turned out that the temperature and active alkali have the strongest influence on the primary and secondary reactions. The analysis of correlation of the single absorption bands and the cooking parameters was used to develop a simple empirical model to predict the pulp quality (kappa number, yield, mechanical properties of paper).

At first, NIR spectra of cooking liquors from laboratory tests were measured inline. After mathematical pre-processing using chemometrical tools like PLS (Partial Least Square in latent variables) the calibration models for the prediction of the concentrations of the most important ingredients (alkali, sodium sulphide) and pulp qualities (kappa number) were calculated from these spectra.

After successfully analysing on laboratory scale, a long-term installation of the NIR-systems was installed at the site of our EU-project partner-company Portucel. This analysis in real manufacturing process proved that active alkali in black liquor may be measured inline and prediction of Kappa number is possible.

This new and for the first time developed inline-system contributes significantly to the better understanding of kraft pulping and is part and parcel of a considerable improvement of the process- and quality control.

This technique supplies quickly (about 6 hours before the first possible laboratory measurement) certain results regarding pulp qualities (Kappa number) and chemicals (active alkali, affective alkali, sulphidity). A product quality differing from the target value can be adjusted faster and more effective. Additionally, problems with the measurement accuracy which always happen if standard chemical analysis is used will be excluded.

This model can be easily used for every kraft process without additional laboratory experiments to define the reaction parameters, however it needs a long calibration time and is only valid for the operating conditions and raw materials used within the calibration processes. Each deviation from these conditions may lead to prediction inaccuracies.

To determine the concentration of the organic particles (lignin) in black liquor during the cooking, a new separation procedure has been developed, since no other method is known until now. On the basis of the known dependency between solubility of lignin and pH-value a stepwise system for separation using the chemical properties of lignin has been searched for. It was shown that after lowering the pH-value of black liquor different quantities of substances precipitate, for example aromatics. This method, however, can not be used in industrial application due to its instrumental complexity.

Another object of this thesis was the development of an analytical model which describes the delignification. This model enables better and faster controlling of kraft pulping. The results of optimized process-control pulp qualities (Kappa number, mechanical properties: tension length, bursting strength, tearing resistance) are improved, dispersion of product quality may be reduced, yield may be increased and energy and chemical consumption may be reduced.

The application of the described techniques is an effective tool for the pulp mill to reduce the cost of production.

In this model based on begin and final state of cooking the lignin- and carbohydrates concentration as well active alkali and sulphide can be modelled in dependence on temperature and cooking time. Due to the absent measurements during the cooking, accuracy of forecast is limited to definite process conditions only. The error of the prediction rises, if the variables of cooking differ strongly from the middle region of the experimental values.

The values for activation energies and reaction orders for hydroxide and hydrosulfide ions computed by the models are in good agreement with the values determined by other authors. The computed model can be consulted as basis equation for the optimization of kraft pulping in the intermittent reactor. However, it must still be adapted to the particular reaction conditions.

After adaptations of the calibration models, the developed inline systems can also be transferred to other production processes.

The application of this model in beer brewing and milk production is being realized at this time and not described in this work.

9 Anhang

DATE	REF.#	VARIABLES of COOKINGS				WHITE LIQUOR			BLACK LIQUOR			PULP						
		auc. %	Alk. %	Charg. %	Temp. °C	Time min.	Total Alk. g Na ₂ O/l	Active Alk. g Na ₂ O/l	Sulph. %	Sol. %	Inorg. %	Active Alk. g Na ₂ O/l	H-factor	H-factor Reviewed	Kappa (whitout rejects)	Kappa (with rejects)	Pulp Yield %	Colour
02/02/99	17 / 2	0	15	170	75	116.2	101.6	30	19.9	44.0	23.5	1294	1267	69.8	71.9	51.4	17.7	16.7
01/03/99	5	10	13.5	175	67.5	116.8	103.1	31.3	19.1	40.2	18.6	1914	2070	64.3	65.2	51.8	17.2	19.5
02/03/99	27	20	15	170	75	119.9	104.4	29.8	18.5	47.3	18.2	1232	1193	65.4	68.6	55.0	19.5	22.0
03/02/99	39	100	15	170	75	117.7	102.5	30.3	19.2	47.6	21.9	1290	1247	12.9	13.2	56.4	36.1	0.1
03/03/99	35	20	16.5	165	67.5	116.8	102.5	29.1	18.6	49.5	32.3	757	782	72.6	81.3	55.4	18.7	29.8
04/01/99	1	10	13.5	165	67.5	117.6	102.7	32.1	17.8	44.1	18.5	495	758	96.5	114.0	58.1	16.3	49.6
04/03/99	20/2	20	18	170	75	116.2	102.5	30.3	20.1	48.8	36.3	1246	1216	41.4	42.5	48.1	26.2	2.0
05/05/99	37	20	16.5	175	67.5	114.9	102.5	33.9	20.6	46.5	23.2	1654	1795	49.7	47.7	52.9	24.0	14.4
05/07/99	9	10	13.5	165	82.5	116.0	102.0	29.3	16.6	48.5	18.0	-	930	102.4	115.0	58.6	17.2	69.0
06/01/99	25	20	15	170	75	116.4	103.9	33.5	19.6	44.7	19.2	1295	1251	63.5	61.5	52.6	21.4	14.2
06/04/99	36	20	16.5	165	82.5	115.6	101.3	30.7	19.3	49.2	23.8	1134	924	57.7	60.7	54.4	23.8	20.4
06/09/99	30/3	20	15	170	75	114.9	100.2	32.8	18.2	49.6	19.6	-	1234	76.1	85.1	56.5	21.0	29.8
08/03/99	6	30	13.5	175	67.5	117.9	102.7	30.8	18.2	39.4	17.4	1684	1644	51.9	57.4	56.1	21.2	19.3
09/03/99	13	10	13.5	175	82.5	117.2	103.6	31.1	18.3	42.9	22.4	2067	2034	64.6	70.2	53.5	18.4	17.3
10/02/99	26	20	15	170	75	117.1	102.2	29.8	21.0	42.1	20.2	1261	1272	58.8	63.6	54.7	19.6	18.3
10/03/99	20/3	20	18	170	75	114.8	101.7	30.5	19.6	56.0	21.1	1263	1243	56.1	56.5	51.9	22.7	7.4
10/05/99	8	30	16.5	175	67.5	121.1	103.7	33.5	19.4	48.3	22.2	1745	1758	46.3	47.3	56.5	25.5	7.7
10/08/99	39/3	100	15	170	75	119.2	105.5	32.9	18.3	45.2	17.4	-	1230	17.8	20.1	57.9	30.0	1.6
12/07/99	24/3	20	15	170	90	117.2	102.3	29.2	18.0	47.9	20.4	-	1500	73.4	77.1	55.2	22.6	24.5
13/05/99	7	10	16.5	175	67.5	114.3	101.3	34.4	20.6	47.5	23.9	-	2306	42.9	43.3	50.0	24.5	4.0
14/01/99	2	30	13.5	165	67.5	116.4	103.3	31.3	17.3	45.9	19.2	757	754	70.3	84.5	60.3	17.3	51.4
14/07/99	5/2	10	13.5	175	67.5	111.9	100.1	29.8	17.2	46.8	17.4	-	1675	91.1	96.9	57.1	19.0	44.0
15/03/99	32	20	13.5	165	82.5	116.3	101.7	31.1	16.6	46.9	18.9	910	908	77.3	102.6	58.0	17.3	50.9
16/03/99	28	20	15	170	75	116.9	102.4	31.5	18.9	46.4	19.6	1492	1237	63.6	67.1	54.7	22.3	15.1
16/06/99	4	30	16.5	165	67.5	115.5	100.9	30.8	18.2	51.7	23.9	824	757	73.9	85.1	57.7	25.5	37.1
16/08/99	30/2	20	15	170	75	117.3	103.0	31.3	17.8	48.5	20.1	-	1273	78.1	84.6	57.8	19.7	30.5
17/02/99	22	20	15	180	75	114.3	101.8	29.3	20.7	42.8	18.8	3096	2759	28.0	30.8	48.0	24.5	3.0
17/03/99	39/4	20	18	170	75	118.2	102.4	30.3	20.8	47.1	35.8	1266	1199	43.1	44.4	49.5	26.0	1.6
18/05/99	21	20	15	160	75	116.8	104.4	33.3	16.4	50.7	21.5	536	527	73.6	113.1	63.7	22.8	71.5
18/08/99	21/2	20	15	160	75	114.8	101.8	31	16.9	49.8	33.2	-	552	87.6	118.8	61.4	21.8	64.1
19/01/99	19	20	12	170	75	115.6	101.3	30.1	17.2	43.0	19.8	1261	1283	82.2	100.8	66.6	13.8	46.4
19/05/99	38	20	16.5	175	82.5	116.8	104.4	34.5	20.4	36.8	20.8	2045	2098	38.4	38.8	50.4	25.5	2.0
21/06/99	12	30	16.5	165	82.5	118.2	103.2	27.4	18.4	50.4	23.4	970	914	71.0	79.9	56.9	26.0	39.0
21/07/99	15/2	10	16.5	175	82.5	119.8	104.9	30.8	19.9	48.8	20.8	-	1996	54.5	54.6	51.3	22.9	4.2
22/02/99	10	30	13.5	165	82.5	116.8	102.5	31.5	17.5	44.7	17.0	1202	963	66.3	73.5	57.6	24.0	37.0
22/03/99	14	30	13.5	175	82.5	114.8	101.7	30.5	18.5	39.3	14.9	2071	2044	47.9	48.8	54.0	23.5	10.7
22/04/99	11	10	16.5	165	82.5	115.6	103.3	34.7	18.7	49.8	23.9	969	916	90.2	94.6	62.2	16.7	40.6
23/02/99	17 / 3	0	15	170	75	114.9	102.5	31.5	18.6	46.1	19.8	1262	1257	70.9	77.9	52.7	17.0	26.1
23/03/99	3	10	16.5	165	67.5	114.1	101.1	29.4	18.2	39.4	17.4	759	743	77.8	87.8	55.6	18.7	33.5
24/02/99	18	40	15	170	75	116.8	103.1	31.3	20.2	41.1	19.9	1260	1246	48.2	50.7	53.4	24.9	11.1
24/03/99	33	20	13.5	175	67.5	114.1	99.9	29.2	17.9	43.6	15.5	1720	1707	56.7	57.4	53.9	20.8	16.9
24/05/99	39/2	100	15	170	75	116.1	102.2	32.8	17.9	49.0	20.9	1264	1300	13.8	14.4	56.1	36.9	1.0
24/08/99	3/2	10	16.5	165	67.5	115.4	101.8	30.5	19.5	48.4	24.1	-	758	91.3	106.3	58.1	19.6	45
25/01/99	20	20	18	170	75	116.2	101.6	30.6	22.8	45.6	31.4	1483	1291	36.0	36.5	56.5	25.0	4.4
25/02/99	31	20	13.5	165	67.5	114.9	101.3	30.7	17.2	42.1	17.4	802	730	79.1	93.9	59.7	20.3	56.8
26/01/99	16	30	16.5	175	82.5	117.1	101.9	31.1	21.3	47.1	23.9	1957	1911	29.6	31.3	49.2	27.0	1.8
26/05/99	15	10	16.5	175	82.5	117.4	103.7	34.7	20.9	44.2	22.1	1915	2088	53.7	56.1	51.2	22.1	9.5
26/07/99	7/2	10	16.5	175	67.5	117.9	104.3	31.0	19.3	48.9	23.4	-	1760	64.0	66.2	47.6	21.2	10.7
26/08/99	31/2	20	13.5	165	67.5	111.4	99.3	31.3	17.4	46.8	20.7	-	759	83.7	112.6	60.4	23.1	55.9
27/04/99	34	20	13.5	175	82.5	113.1	101.9	32.9	17.6	45.7	15.7	2167	2096	66.7	69.0	57.6	20.5	28.8
28/06/99	24/2	20	15	170	90	116.3	101.4	30.1	18.5	51.7	23.9	-	1490	72.0	76.8	54.8	22.6	24.3
29/12/98	17	0	15	170	75	117.3	102.1	32.9	19.8	44.2	20.9	1260	1267	74.5	78.5	66.2	18.2	20.0
30/03/99	29	20	15	170	75	118.0	103.7	31.1	18.7	45.7	19.6	1326	1232	66.5	65.1	55.9	21.7	20.9
30/06/99	30	20	15	170	75	118.2	104.5	32.1	18.2	46.3	19.6	-	1262	75.2	81.2	55.4	22.9	37.0
31/05/99	23	20	15	170	60	116.2	102.5	32.7	17.6	49.5	20.8	1037	1092	82.5	93.5	56.9	21.7	35.4
31/08/99	33/2	20	13.5	175	67.5	113.6	99.3	28.1	19.3	43.1	16.9	-	1648	76.2	83.0	56.3	21.9	28.8
7/06/99	24	20	15	170	90	116.8	103.7	31.1	-	-	-	1492	1558	71.9	77.4	57.2	21.7	26.9

Anhang 1. Versuchsplan und Messwerte aus dem Batch Reaktor (Viana Portucel)

Datum	Kochungsnummer	Konz. Na ₂ S / [g/l]		Aktivalkali / Na ₂ O	
		Wert	Fehler (+/-)	Wert	Fehler (+/-)
25.1	20	9.46	0.10	17.44	0.39
26.1	16	11.02	0.10	12.79	0.39
3.2	39	7.31	0.10	12.98	0.19
10.2	26	3.41	0.10	8.14	0.39
17.2	22	7.90	0.10	8.91	0.39
22.2	10	10.82	0.10	8.91	0.39
24.2	18	10.43	0.10	8.91	0.39
25.2	31	6.53	0.10	9.69	0.39
1.3	5	8.87	0.10	6.01	0.19
2.3	27	5.75	0.10	9.69	0.39
4.3	20/2	8.29	0.10	16.66	0.39
8.3	6	10.04	0.10	4.46	0.19
9.3	13	9.26	0.10	5.23	0.19
10.3	20/3	3.80	0.10	9.69	0.39
15.3	32	10.82	0.10	9.69	0.39
16.3	28	10.04	0.10	11.24	0.39
17.3	20/4	13.36	0.10	17.44	0.39
22.3	14	9.46	0.10	5.81	0.39
23.3	3	12.58	0.10	12.01	0.39
24.3	33	10.24	0.10	4.84	0.19
30.3	29	8.68	0.10	10.46	0.39
6.4	36	13.55	0.10	12.01	0.39
22.4	11	0.00	0.00	0.00	0.00
27.4	34	8.68	0.10	7.36	0.39
5.5	37	9.75	0.20	11.82	0.19
10.5	8	3.22	0.10	8.72	0.19
13.5	7	11.80	0.10	11.43	0.19
18.5	21	10.04	0.10	9.49	0.19
19.5	38	9.07	0.10	12.21	0.19
26.5	15	0.90	0.04	11.04	0.19
31.5	23	3.41	0.29	9.49	0.19
7.6	24	0.00	0.00	0.00	0.00
16.6	4	0.88	0.10	12.01	0.39
21.6	12	7.12	0.10	13.56	0.39
28.6	24/2	10.82	0.10	13.56	0.39
30.6	30	7.31	0.10	11.04	0.19
5.7	9	5.36	0.10	8.72	0.19
12.7	24/3	4.53	0.15	12.01	0.39
14.7	5/2	6.34	0.10	6.59	0.39
21.7	15/2	11.80	0.10	11.24	0.39
26.7	7/2	12.58	0.10	14.34	0.39
16.8	30/2	10.04	0.10	11.24	0.39
18.8	21/2	10.24	0.10	13.56	0.39
24.8	3/2	12.19	0.10	17.44	0.39
26.8	31/2	9.07	0.10	10.46	0.39
31.8	33/2	9.26	0.10	10.46	0.39

Anhang 2. Ergebnisse der nasschemischen Analyse der Schwarzlauge. Konzentrationen von Na₂S und Na₂O

Datum	Koch Nr.	Masse der Ausfällung [g]					BaCl ₂ -Ausfällung	Rückstand
		pH= 9,8	pH= 9,0	pH= 8,0	pH= 3,0			
06.01.99	25	0	0	2,0009	1,3314	0,1887	3,4846	
12.01.99	2	0,0982	0	0	2,4633	0,2275	3,7298	
19.01.99	19	0	1,418	0,6227	0,9143	0,1252	3,3487	
25.01.99	20	2,2290	0	0,2942	1,2885	0,1645	4,2102	
26.01.99	16	2,3450	0,1969	0	1,1675	0,1262	3,8974	
02.02.99	17/2	0	0	0,6216	2,6693	0,2032	3,7322	
03.02.99	39	1,4852	0,4016	0,1605	0,6263	0,2738	4,1604	
10.02.99	26	1,9727	0	0	1,0979	0,1875	3,8701	
17.02.99	22	2,9584	0	0,1537	0,9439	0,1214	3,4205	
22.02.99	10	1,9957	0	0,7824	0,6759	0,1443	3,4089	
24.02.99	18	2,2242	0	0,2221	0,7578	0,1242	3,7705	
25.02.99	31	1,8211	0	0,2284	0,7041	0,1093	3,6966	
01.03.99	5	2,1329	0	0,116	0,8512	0,1208	3,7465	
02.03.99	27	1,8306	0	0,1614	0,748	0,1676	3,3901	
04.03.99	20/2	1,9018	0,4607	0	0,8941	0,2179	4,0913	
08.03.99	6	2,0747	0	0,1327	0,7456	0,2065	3,7212	
09.03.99	13	1,9108	0	0,1032	0,8879	0,1312	3,7065	
10.03.99	20/3	1,6979	0	0,2106	1,033	0,1316	3,8274	
15.03.99	32	1,6533	0	0	0,6894	0,2292	3,7705	
16.03.99	28	2,0481	0	0	0,8853	0,1686	4,003	
17.03.99	20/4	2,2075	0	0,5072	0,6844	0,1789	4,021	
22.03.99	14	2,1674	0	0,1326	0,7749	0,4911	3,2454	
23.03.99	3	0,2159	0	0,7139	2,2059	0,3872	4,2167	
24.03.99	33	2,1099	0	0,1691	0,7707	0,3624	3,4859	
30.03.99	29	2,0398	0	0,1854	0,7288	0,3272	3,8206	
06.04.99	36	1,7430	0	1,1191	0,7901	0,1374	3,8372	
27.04.99	34	1,7624	0	0	0,8286	0,1602	3,9457	
05.05.99	37	1,6886	0	0,2801	1,164	0,1974	4,0771	
10.05.99	8	1,9619	0	0	1,2101	0,3533	3,8747	
13.05.99	7	2,4374	0	0,7288	0,7018	0,4371	3,4307	
18.05.99	21	1,2212	0	0	0,6895	0,4393	3,8593	
19.05.99	38	2,2025	0	0,283	0,7672	0,163	3,6042	
26.05.99	15	1,8761	0	0,199	1,0199	0,4175	3,8049	
31.05.99	23	1,4188	0	0,0546	0,797	0,3578	3,944	
16.06.99	4	1,4152	0	0	0,8231	0,2169	4,3688	
21.06.99	12	1,6098	0	0,1716	0,6562	0,1598	4,3896	
28.06.99	24/2	1,8435	0	0,0831	0,9207	0,154	3,8925	
30.06.99	30	1,7190	0	0,0832	0,872	0,3342	3,7538	
05.07.99	9	1,3982	0	0	0,8688	0,1582	3,8662	
12.07.99	24/3	1,7531	0	0,0935	1,0567	0,1697	3,877	
14.07.99	5/2	1,4673	0	0	1,0058	0,5066	3,6046	
21.07.99	15/2	2,1482	0	0,19	1,0439	0,1435	3,8304	
26.07.99	7/2	1,9226	0	0,1854	1,1539	0,1626	3,81	
16.08.99	30/2	1,6079	0	0,1002	0,6861	0,1817	3,7189	
18.08.99	21/2	1,1674	0	0,2017	0,4979	0,2163	4,1735	
24.08.99	3/2	1,4027	0	0,1451	0,8394	0,1863	4,261	
26.08.99	31/2	1,2665	0	0,1305	0,6322	0,3665	4,003	
31.08.99	33/2	1,7967	0	0	0,7247	0,1645	3,9261	

Anhang 3. Masse der getrennten Niederschläge aus dem Trennverfahren.

Wellenzahl [cm ⁻¹]	Mögliche Moleküle
990-1010	S ₂ O ₃ ²⁻ : stark und dünn bei 997 S-S Ring von Phenol ν(C=C) primäre Alkohole: ν(C-O) Alkene
1040-1060	Aryl-O-R primäre Alkohole: ν(C-O)
1085	sekundäre Alkohole: ν(C-O) C-O-C
1110	ν _{as} (C-O-C) sekundäre Alkohole: ν(C-O) tertiäre Alkohole: ν(C-O)
1128	tertiäre Alkohole: ν(C-O)
1160	tertiäre Alkohole: ν(C-O)
1215	Phenol: ν(C-O) Aromatische Verbindung
1230	Phenol: ν(C-O) Aromatische Verbindung
1250	Aryl-O-R Phenol: ν(C-O) Aromatische Verbindung
1280	Phenol: ν(C-O)
1300	δ(C-H) C-OH ν _{sy} (COO ⁻)
1370	δ _s (CH ₃)
1415	δ _s (C=C) ν _{sy} (COO ⁻) HCO ₃ ⁻
1440	ν(C=C) R-O-CH ₃ und R-O-CH ₂ -R': δ(C-H)
1470	δ _s (CH ₂) δ _{as} (CH ₃) ν(C=C) R-O-CH ₃ und R-O-CH ₂ -R': δ(C-H)
1495-1520	Aromatische Verbindung: ν(C=C)
1550	ν _{as} (COO ⁻)
1580-1600	Aromatische Verbindung: ν(C=C) ν _{as} (COO ⁻)
1650	ν _{as} (COO ⁻) S ₂ O ₃ ²⁻
1710	Carbonsäuren: ν(C=O) _{asym.} und δ(OH) Ketone
1725	Carbonsäuren: ν(C=O) _{asym.} und δ(OH) Ketone
1760-1780	Aromatische Verbindung
2349	CO ₂
2800-3000	ν _{as} , ν _s (CH ₂) ν _{as} , ν _s (CH ₃)
3000-3600	ν(C-H) Ring von Phenol Breit mit Maximum ≈ 3300: OH-Gruppen

Anhang 4. Zuordnung der Absorptionslinien

Aktivalkali-Analyse

Pipettiere 50 ml der Schwarzlauge in einen 250 ml Kolben, der ungefähr 50 ml Wasser enthält. Gebe 50 ml von 0,5 M BaCl_2 Lösung hinzu. Rühre die Lösung um und lass sie dann absetzen bis sie teilweise klar ist. (Bringe mit einem Glasstab einen Tropfen der klaren, überstehenden Flüssigkeit in einen kleinen Testbecher mit ungefähr 1 ml von 1,0 N H_2SO_4 . Wenn kein weißer Niederschlag erkennbar ist, gebe weitere 10 ml BaCl_2 in die Flasche.) Wenn in der Flasche ein Überschuss an BaCl_2 ist, verdünne den Inhalt der Flasche bis zur Marke; Überführe die Flüssigkeit in Zentrifugengläschen und zentrifugiere ca. 10 min. bis die überstehende Lösung klar wird.

Pipettiere 50 ml der überstehenden Flüssigkeit in einen 100 ml Becher mit einem mechanischen oder magnetischen Rührer. Gebe 2,5 ml 40%-iges Formaldehyd hinzu und titriere umgehend mit 0,5 N HCl bis zu einem pH-Wert von ungefähr 3,5. Verfolge den Verlauf der Titration mit einem pH-Meter (gesättigtes Calomel Allzweck Glaselektrodenpaar). Gebe das Titrat in festen Mengen hinzu. Notiere die pH-Werte nach jeder Zugabe.

Zeichne die Punkte in ein kartesisches Koordinatensystem ein, mit dem pH als y-Achse und dem Milliequivalent als x-Achse. Verbinde die eingezeichneten Punkte mit einer gefitten Kurve. Bestimme das Milliequivalent der Säure, entsprechend dem Endpunkt, durch Projektion des Wendepunkts in der Nähe von pH 8,3 auf die x-Achse. Wenn nötig ziehe von diesem Wert das Säureequivalent der 2,5 ml Formaldehyd ab, wie er in einem separaten Versuch mit einem Phenolphthalein Indikator bestimmt wurde. Der Unterschied ist das Milliequivalent der Säure, welches von der Flüssigkeit aufgezehrt wurde.

$$\text{Aktivalkali als } \text{Na}_2\text{O} = \text{Milliequivalent der Säure} \times 1,55$$

Sulfid-Bestimmung

100 ml 20%ige NaOH-Lösung in einen ausreichend großen Becher (1 l) einfüllen, 35 ml einer 1 : 99 verdünnten Ammoniak-Lösung hinzugeben und soviel der Na₂S-Lösung hinzugeben, dass mindestens 0,2 g Na₂S gelöst sind. Den Becher auf 500 ml mit Wasser auffüllen. Sofort mit 0,1 N AgNO₃-Lösung titrieren. Beim Titrieren mit einem Magnetrührer so rühren, dass sich gerade ein Flüssigkeitstrichter bildet. Den Verlauf der Titration potentiometrisch mit einer Silber-Silbersulfid Elektrode verfolgen (feste Mengen Silbernitrat hinzugeben und nach jeder Zugabe die Spannung ablesen). Wenn der Endpunkt erreicht wird, tritt ein deutlicher Anstieg der Steigung der Titrationskurve ($\Delta E/\Delta V$) auf, d.h. die Spannungsänderung wird mit jeder Zugabe von gleichen Mengen Silbernitrat größer.

Die Auswertung erfolgt, indem man die abgelesene Spannung als Ordinate und die zugegebene Silbernitrat-Menge als Abszisse aufträgt. Es ergibt sich die übliche S-förmige Titrationskurve. Die exakte Menge Silbernitrat wird bestimmt durch die Projektion des Wendepunktes auf die Abszisse.

$$Na_2S = \frac{meq AgNO_3}{ml Probeflüssigkeit} \times 39$$

10 Literatur

- ¹ Mühlsteff, J.; On-Line Infrarot Spektroskopie in Kreislaufwässern der Faserplattenproduktion zur Prozessführung; - Dissertation; Universität der Bundeswehr München; Fakultät für Elektrotechnik; 2002
- ² Welkner, U.; Untersuchung zur Einsatzmöglichkeiten der FTIR – Spektroskopie für die Aufschlusskontrolle von Sulfitzellstoffkochungen.; Disertation; 1987
- ³ Michell., A. J.; Kappa number determination in kraft pulping by ftir spectroscopic measurements on spent liquors.; Tappi Journal; 235-236; 1990
- ⁴ Faix. O.; Continous process control of pulping by ftir spectroscopy.; 1990
- ⁵ Lampe U.; Mühlsteff J.; Pastusiak R.; Kappa number prediction based on nir-spectroscopy of black liquors from alkaline pulping for process optimisation.; 11th ISWPC International Symposium on Wood and Pulping Chemistry.; 2001
- ⁶ Gruber, E.; Unterlagen zur Vorlesung: Makromolekulare Chemie, Ökologie und Ökonomie der Nachwachsenden Rohstoffe; Vorlesung 9; Darmstadt 2000
- ⁷ Blackwell, J.; Marchessault. In: Cellulose and cellulose derivates. Hrsg. N.M. Bikales und L. Segal. Teil IV. New York: Interscience 1971, 1
- ⁸ Blackwell, J.; Kolpak, F.J.; Gardner, K.H.: Structures of native and regenerated celluloses. In: Cellulose chemistry and technology. Hrsg.: J.G. Arthur (ACS-Symp. Series; No 48). Washington: Amer. Chem. Soc. (1977), 42
- ⁹ Schneider, Ch.; Chemische und morphologische Veränderungen von Zellstoffen während der Bleiche und deren Auswirkung auf die technologischen Eigenschaften TH-Darmstadt 2000
- ¹⁰ Hearle, J.W.S. In: Fibre structure. Hrsg. Hearle, J.W.S. und Peters, R.H. London: Butterworth 1963, 209
- ¹¹ Frey-Wyssling, A.; Mühlethaler, K.: Die Elementarfibrillen der Cellulose. Makromol. Chem. 62(1963), 25-30

-
- ¹² Hearle, J.W.S. In: Fibre structure. Hrsg. Hearle, J.W.S. und Peters, R.H. London: Butterworth 1963, 209
- ¹³ Fengel, D.; Wegner, G.: Wood, Walter de Gruyter, Berlin New York 1989, 78
- ¹⁴ Schneider, Ch.; Chemische und morphologische Veränderungen ... ebd.
- ¹⁵ Fengel, D.: Isolierung, Charakterisierung und Struktur von Polyosen. Das Papier 37 (1983), Nr.12, 567-573
- ¹⁶ Freudenberg, K.; Neish, A.C.: Constitution and biosynthesis of lignin. Berlin: Springer 1986
- ¹⁷ Brauns, F.E.; Brauns, D.A.: The chemistry of lignin. Academic Press, New York, 1960
- ¹⁸ Freudenberg, K.; Schlütter, H.: Chem. Ber. 88 (1955), 617
- ¹⁹ Schneider, Ch.; Chemische und morphologische Veränderungen von Zellstoffen ...; Darmstadt 2000, 8-9
- ²⁰ Fengel, D.; Wegener, G.: Wood. De Gruyter, Berlin, 1984
- ²¹ Schneider, Ch.; Chemische und morphologische Veränderungen ... ebd.
- ²² Fengel, D.; Wegener, G.: Wood. De Gruyter, Berlin, 1984, 13-17
- ²³ Goring, D. A. I.; Kerr, A. J.: The ultrastructural arrangement of the wood cell wall. Cell. Chem. Technol. 9 (1975), 563-573
- ²⁴ Schneider, Ch.; Chemische und morphologische Veränderungen von Zellstoffen ...; Darmstadt 2000, 24-25
- ²⁵ Fengel, D.: Ideas on the ultrastructural organisation of the cell wall components. J. Polymer Sci. Part C 36 (1971), 383-392
- ²⁶ Fengel, D.; Wegner, G.: Polyosen und Lignin-Polysaccharid-Komplexe aus Holz. In: Polysaccharide. Hrsg.: W. Burchard, Springer Verlag Berlin Heidelberg 1985, 43-53
- ²⁷ Salmen, L.; Olsson, A.-M.: Interaction between hemicelluloses, lignin and cellulose: Structure-property relationship. J. Pulp Paper Sci. 24 (1998) Nr.3, 99-103
- ²⁸ Stone, J. E.; Scallan, A. M.: A structural model for the cell wall of waters wollenwood pulp fibers based on their accessibility to macromolecules. Cell. Chem. Technol. 2 (1968), 343
- ²⁹ Schneider, F.: Tappi, S.70 A (1958) Nr. 1.

-
- ³⁰ Gruber, E.; Chemische Technologie des Zellstoff und Papiers; Manuskript einer an der Technischen Universität Darmstadt gehaltenen Vorlesung für Studierende des Papieringenieurwesens; Darmstadt 2000
- ³¹ Mimms, A.: Kraft Pulping; Tappi Press; Atlanta 1993
- ³² Gierer, J.; Chemical Aspects of Kraft Pulping; Wood Science Technol.; Springer Verlag 14(4): 241-266; Hawaii; 1980
- ³³ Lengyel, P.; Morvay, S.; Chemie und Technologie der Zellstoffherstellung; Günter-Staib Verlag; Biberach, Riss; 1973
- ³⁴ Fiehn, D.; Erhard, K.; Baumgarten, H. L.: Zellstofftechnik Anwendung, Veredelung und Erzeugung von Zellstoff; PTS Verlag; München; 1995
- ³⁵ Lengyel, P./ Morvay, S; Chemie und Technologie der Zellstoffherstellung ... ebd.
- ³⁶ Grace, T.M., Malcom, E.W.; Pulp and Paper Manufacture- Volume 5 - Alkaline Pulping; Committee of Paper Industry; Atlanta, Montreal 1983
- ³⁷ Lengyel, P.; Morvay, S.; Chemie und Technologie der Zellstoffherstellung ... ebd.
- ³⁸ Fiehn, G.; Erhard, K. Baumgarten , H.L. ebd.
- ³⁹ Lengyel, P.; Morvay, S.; Chemie und Technologie der Zellstoffherstellung ... ebd.
- ⁴⁰ Grace, T.M.; Malcom, E.W.; Pulp and Paper Manufacture; Volume 5: Alkaline Pulping. Atlanta – Montréal Committee of the Paper Industry; 1983.
- ⁴¹ Furomoto, H.; Mathematische Modellierung des Ammoniumbisulfit-aufschlusses von Buchhackschnitzeln; Dorktorarbeit; 1982
- ⁴² Grace, T.M.; Malcom, E.W.; Pulp and Paper Manufacture; ebd.
- ⁴³ Welkener, U.; Untersuchungen zur Einsatzmöglichkeit der FTIR-Spektroskopie für die Aufschlusskontrolle von Sulfitzellstoffkochungen; Doktorarbeit; 1987.
- ⁴⁴ Furomoto, H.; .; Mathematische Modellierung ... ebd.
- ⁴⁵ Vroom, K.E. -Pulp Paper Mag- Canada. 58:228-31; 1957
- ⁴⁶ Grace, T.M.; Malcom, E.W.; Pulp and Paper Manufacture; ebd.
- ⁴⁷ Johnsson, L.; Mathematical Models of the Kraft Cooking Process; Report No. 11; Department of Control Engineering; Chalmers University of Technology, Gothenburg; Sweden, 1970

-
- ⁴⁸ Smith, C. C.; and Williams, T. J.; Mathematical Modeling, Simulation and Control of the Operation of Kamyr Continuous Digester for the Kraft Process; Report No. 64; Purdue Laboratory for Applied Industrial Control; Purdue University; West Lafayette; Indiana, December 1974
- ⁴⁹ Vanchinthan, S. Modeling and Control of Kraft Pulping based on cooking liquor analysis; Auburn, Alabama; 1995
- ⁵⁰ Vanchinthan, S. ebd.
- ⁵¹ Vanchinthan, S. ebd.
- ⁵² Vanchinthan, S. ebd.
- ⁵³ Vanchinthan, S. ebd.
- ⁵⁴ Vanchinthan, S. ebd.
- ⁵⁵ Vanchinthan, S. ebd.
- ⁵⁶ Vanchinthan, S. ebd.
- ⁵⁷ Vanchinthan, S. ebd.
- ⁵⁸ Li, J.; Gellerstedt, G.; On the Structural significance of kappa number measurement; Proceedings; Int. Symposium on Wood and Pulping Chemistry; Montreal; 1997
- ⁵⁹ Berger, F.; Analyseprobleme bei Untersuchung der Kinetik der Zellstoffkochung; Ingenieurbeleg; Dresden 1976
- ⁶⁰ Schacht, M.; Vergleichende Untersuchungen zur Zellstoffbleiche mit chlorhaltigen und chlorfreien Bleichmitteln; Dissertation TU Darmstadt; Darmstadt; 2000
- ⁶¹ Lampe U.; Furumoto H.; Roth CH.; Meixner H.; Infrarotanalyse für die Prozessführung in der Zellstoff- und Papierindustrie; Das Papier 4/99; PAERAY 53(4) 235-240; Bingen; 1999
- ⁶² Günzler; Böck.; IR-Spektroskopie; Weinheim: Verlag Chemie GmbH; 1990
- ⁶³ Günzler; Böck. IR-Spektroskopie; Weinheim: Verlag Chemie GmbH; 1990
- ⁶⁴ Mühlsteff, J. Untersuchung der gassensitiven Effekte von Carbonaten auf Kohlendioxid mittels der Kelvin-Sonde und Infrarot-Spektroskopie- Diplomarbeit; 1998
- ⁶⁵ Mühlsteff, J. Untersuchung der gassensitiven Effekte ... ebd.

-
- ⁶⁶ Günzler/ Böck. -IR-Spektroskopie- Weinheim: Verlag Chemie GmbH; 1990. ISBN 3-527-21095-4
- ⁶⁷ Schneider, F.: Tappi T625 cm-85; 1984
- ⁶⁸ McLennan I.; Lappan, E. R.; Pelton. Kraft lignin-poly(damac) precipitate formation. Ind. Eng. Chem. Res., 36(4):1171-1175, 1997
- ⁶⁹ Kim, H.; Hill, M.K.; and Fricke, A.L.; Preparation of Kraft Lignin from Black Liquor; Tappi Journal 70(12) :112 (1987)
- ⁷⁰ Faix. O.; Continous process control of pulping by ftir spectroscopy; 1990.
- ⁷¹ Günzler und Böck; IR – Spektroskopie, volume 2.; VCH – Taschentext, 1990.
- ⁷² Michell. A.J.; Kappa number determination in kraft pulping by ftir spectroscopic measurments on spent liquors. Tappi Journal; 235-236; 1990.
- ⁷³ Lengyel. P.; Moray. S. Chemie und Technologie der Zellstoff-Herstellung, Volume 1. Gütntter–Staib Verlag; 1973.
- ⁷⁴ Lengyel. P.; Moray. S; Chemie und Technologie der Zellstoffherstellung ... ebd.
- ⁷⁵ Montandraud A-S.; Infrarotspektroskopische Untersuchung von Kochlaugen aus der Zellstoffproduktion nach dem Sulfatverfahren; Diplomarbeit; München; 2000
- ⁷⁶ Montandraud A-S.; Infrarotspektroskopische Untersuchung von Kochlaugen ... ebd.
- ⁷⁷ Montandraud A-S.; Infrarotspektroskopische Untersuchung von Kochlaugen ... ebd.
- ⁷⁸ Fengel, D.; Wegener, G.; Polyosen und Lignin-Polysaccharid-Komplexe ... ebd.
- ⁷⁹ Lengyel, P.; Morvay, S.; Chemie und Technologie der Zellstoffherstellung; Biberach/Riss: Gütntter-Staib Verlag; 1973
- ⁸⁰ Fiehn, G.; Erhard, K.; Baumgarten, H.L.; Zellstofftechnik Anwendung, Veredelung und Erzeugung von Zellstoff; PTS Verlag; München; 1995 ISBN 3-930476-26-6
- ⁸¹ Martens H. and Naes T.: Multivariate calibration by data compression. Chapter 4 in: P. Williams and K. Norris: Near-Infrared Technology in the Agricultural and Food Industries. American Association of Cereal Chemists Inc., St. Paul, Minnesota, USA, 1987.
- ⁸² Mühlsteff, J.; On-Line Infrarot Spektroskopie in Kreislaufwässern der Faserplattenproduktion zur Prozessführung; - Dissertation; Universität der Bundeswehr München; Fakultät für Elektrotechnik; 2002

- ⁸³ A. Savitzky and M. Golay. Smoothing and differentiation of data by simplified least squares procedures. *Analytical Chemistry*, 36(8):1627–1639, 1964.
- ⁸⁴ I.E. Frank and J.H. Friedmann. A statistical view of some chemometrics regression tools. *Technometrics*, 35(2):109–135, 1993.
- ⁸⁵ Mühlsteff, J.; On-Line Infrarot Spektroskopie in Kreislaufwässern der Faserplattenproduktion zur Prozessführung; - Dissertation; Universität der Bundeswehr München; Fakultät für Elektrotechnik; 2002
- ⁸⁶ S. Wold. Cross-validatory estimation of the number of components in factor and principal components models. *Technometrics*, 20(4):397–405, 1978.
- ⁸⁷ Mühlsteff, J.; On-Line Infrarot Spektroskopie in Kreislaufwässern der Faserplattenproduktion zur Prozessführung; - Dissertation; Universität der Bundeswehr München; Fakultät für Elektrotechnik; 2002
- ⁸⁸ Raggam, A.; Papier 29; Österreich; 1976
- ⁸⁹ Axegard, P.; Impact on process control of kraft cooking kinetics; EUCEPA Symp. Control Systems Pulp Paper Ind.; Proc.: 96-8, 134-5; Stockholm; 1982
- ⁹⁰ Welkener, U.; Untersuchungen zur Einsatzmöglichkeit der FTIR-Spektroskopie für die Aufschlusskontrolle von Sulfitzellstoffkochungen; -Dissertation; Universität Hamburg; Fachbereich Biologie; Hamburg; 14; 1987
- ⁹¹ Vanchinathan, S.; Modeling and control of pulping based on cooking liquor analysis; Auburn, Alabama; 1995
- ⁹² Vanchinathan, S.; Modeling and control of pulping ... ebd.
- ⁹³ Gierer, J.; Chemical Aspects of Kraft Pulping; Wood Science Technol.; Springer Verlag 14(4): 241-266; Hawaii; 1980
- ⁹⁴ Gruber, E.; Unterlagen zur Vorlesung: Makromolekulare Chemie, Ökologie und Ökonomie der Nachwachsenden Rohstoffe; Vorlesung 9; Darmstadt 2000
- ⁹⁵ Gierer, J.; Chemical Aspects of Kraft Pulping; ebd.
- ⁹⁶ Gierer, J.; Chemical Aspects of Kraft Pulping; ebd.
- ⁹⁷ Glasser, W.G.; For. Prod. J. 31; No. 3; 24-29; 1981
- ⁹⁸ Gierer, J.; Chemical Aspects of Kraft Pulping; ebd.
- ⁹⁹ Grace, T.M.; Malcom, E.W.; Pulp and Paper Manufacture; ebd.

¹⁰⁰ Fengel, D.; Wegener, G.; Polyosen und Lignin-Polysaccharid-Komplexe ... ebd.