



(12) Ausschließungspatent

(11) DD 289 040 A5

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1
Patentgesetz der DDR
vom 27. 10. 1983
in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

5(51) C 05 F 7/02

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	DD C 05 F / 334 330 3	(22)	07. 11. 89	(44)	18. 04. 91
(71)	VEB Zellstoff und Papier Heidenau, Pirnaer Straße 31–33, O - 8312 Heidenau, DE				
(72)	Miletzky, Frank, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Schiene, Rainer, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Fischer, Klaus, Prof. Dr. sc. techn. Dipl.-Ing.; Steege, Hans-Hennig, Dr. oec. Dipl.-Ök, Dipl.-Chem.; Alber, Wolfgang, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Mohrmann, Karl-Heinz, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem., DE				
(73)	VEB Zellstoff und Papier Heidenau, O - 8312 Heidenau; Technische Universität Dresden, O - 8027 Dresden, DE				
(74)	siehe (71)				
(54)	Verfahren zur Herstellung von organischen Zwischenprodukten aus Ablaugen bzw. Ligninen des Zellstoffaufschlusses und der Rückstände der Holzhydrolyse				

(55) Verfahren; Herstellung; organische Zwischenprodukte; Ablaugen; Zellstoffaufschluß; Rückstände; Holzhydrolyse, basisch; stickstoffhaltige Komponente; Oxydationsgas; Atmosphärendruck; Schaum; Reaktionsgefäß mit Einbauten
(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von organischen Zwischenprodukten aus Ablaugen bzw. Ligninen des Zellstoffaufschlusses und der Rückstände der Holzhydrolyse. Sie hat sich das Ziel und die Aufgabe gestellt, aus Ablaugen des Zellstoffaufschlusses, hierbei neben den bekannten Umsetzungen von Sulfitablauge, Alkalilignin bzw. Schwarzlaug auch Organosolv-Lignine aus modernen Aufschlußverfahren und der Rückstände der Holzhydrolyse durch Umsetzung mit einer basischen, stickstoffhaltigen Komponente und einem Oxydationsgas Produkte zu erzeugen, die vielseitig verwendbar sind und entsprechend ihrem Verwendungszweck mit variablen Eigenschaften versehen werden können. Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß die Ablaugen mit der basischen, stickstoffhaltigen Komponente und dem Oxydationsgas versetzt werden und der dabei erzeugte Schaum direkt in ein Reaktionsgefäß, in dem sich in der Höhe verstellbare Einbauten befinden, geleitet wird. Dadurch wird ein optimales Verhältnis von reaktivem Schaum zur flüssigen Reaktionsmischung mit hohem Partialdruck erreicht.

Patentanspruch:

Verfahren zur Herstellung von organischen Zwischenprodukten aus Ablaugen bzw. Ligninen des Zellstoffaufschlusses und der Rückstände der Holzhydrolyse durch Umsetzung mit einer basischen, stickstoffhaltigen Komponente und einem Oxydationsgas bei Temperaturen zwischen 30 bis 99°C, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Ablaugen mit der basischen, stickstoffhaltigen Komponente und dem Oxydationsgas bei Atmosphärendruck versetzt werden und der dabei erzeugte Schaum direkt in ein Reaktionsgefäß, in dem sich in der Höhe verstellbare Einbauten befinden, geleitet und dadurch ein optimales Verhältnis von reaktivem Schaum zur flüssigen Reaktionsmischung mit hohem Partialdruck erreicht wird.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von organischen Zwischenprodukten wie stickstoffmodifizierte Zwischenprodukte für die Weiterverarbeitung zu Düngemitteln und Koagulantien aus Ablaugen der Zellstoffindustrie bzw. daraus isolierten technischen Ligninen, einschließlich Ligninen aus Organosolv-Verfahren sowie von Rückständen der Holzhydrolyse.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Zur stofflichen Verwertung von Ligninen, die in Form von Ablaugen des Zellstoffaufschlusses, hierbei insbesondere als Sulfatablauge, als Sulfatschwarzlauge bzw. Sulfatablaugenlignin, sowie von Rückständen der Holzhydrolyse in großen Mengen anfallen, ist es bekannt, diese technischen Lignine mit Ammoniak als basischer Komponente und Oxydationsmitteln, vorzugsweise Luft oder mit sauerstoffhaltigen Gasgemischen umzusetzen. Hierbei galt bisher die Auffassung, daß ein möglichst hoher Stickstoffgehalt der Produkte anzustreben sei. Dieser hohe Stickstoffgehalt korreliert jedoch mit starken, oxydativ hervorgerufenen Veränderungen am Lignin-Makromolekül. Jüngere Untersuchungen zeigten, daß es weniger auf maximale Stickstoffgehalte der Produkte bis ca. 24% in der Trockensubstanz ankommt als vielmehr auf die Art seiner chemischen Bindung im Molekül. Deshalb unterscheidet man üblicherweise zwischen salzartig gebundenem, organisch in Form von Amiden gebundenem und fester organisch, in Form von Aminen bzw. Heterocyclen gebundenem Stickstoff. Von wesentlichem Einfluß auf die Produkteigenschaften ist darüber hinaus die Molekulargewichtsverteilung.

Zur Herstellung stickstoffhaltiger Zwischenprodukte werden üblicherweise zwei Hauptrichtungen verfolgt:

Eine Richtung behandelt das Substrat technisches Lignin unter Druck bis zu 15 MPa und bei Temperaturen über 100°C bis 240°C bei Reaktionszeiten von 1 ... 7 Stunden.

(DE 1745632, DE 2811235, DD 133788, SU 213902). Das Ziel dieser Arbeitsrichtung besteht darin, durch hohen Druck den Partialdruck des Oxydationsgases in der Reaktionsmischung zu erhöhen. Dabei werden gute Reaktionsumsätze erzielt, die sich in hohen Gesamtstickstoffgehalten äußern und damit für den Einsatz als Düngemittel prädestiniert erscheinen.

Düngeuntersuchungen dieser unter Druck hergestellten Produkte zeigten jedoch, daß sich eine starke Überempfindlichkeit der behandelten Pflanzen, hierbei insbesondere Forstpflanzen von Wachstumshemmungen bis zu Nekrosen und dem Absterben der Pflanzen herausstellte. Diese Überempfindlichkeit ist dadurch zu erklären, daß bei der Reaktion unter höherem Druck und bei erhöhten Temperaturen über 125°C ein starker Abbau des Lignin-Makromoleküls mit bevorzugter Bildung niedermolekularer, stickstoffhaltiger, auch heterocyclischer Verbindungen sowie organischer Säuren erfolgt, die pflanzenphysiologisch negativ wirken (DE 1592715). Hinzu kommt, daß die Herstellung der Ligninprodukte unter erhöhtem Druck einen erheblichen Mehraufwand an Apparatechnik und Energie erfordert.

Die zweite Arbeitsrichtung umgeht letzteren Mangel, indem unter Nutzung der Oberflächeneigenschaften derartiger Substrate der Eintrag des Oxydationsgases in die mit basischer Komponente versetzte Ablauge (Reaktionsmischung) bei Temperaturen bis 99°C und unter Atmosphärendruck so erfolgt, daß ein Schaum erzeugt wird, der über eine möglichst lange Reaktionsstrecke durch Aufrechterhaltung der turbulenten Strömungsverhältnisse stabil gehalten wird, um eine große reaktive Oberfläche zu realisieren (DD-WP 235250). Der Nachteil dieser Lösung besteht darin, daß nach neueren Untersuchungen der Ablauf der Reaktion nicht von der Schaummenge, die erzeugt wird, abhängt.

Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung besteht darin, ein Verfahren zur Herstellung von organischen Zwischenprodukten aus Ablaugen des Zellstoffaufschlusses, sowie daraus isolierter technischer Lignine, und der Rückstände der Holzhydrolyse zu entwickeln, um eine verbesserte volkswirtschaftliche Nutzung bzw. Höherveredlung der Ablaugen zu erreichen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Die Aufgabe der Erfindung ist es, aus Ablaugen des Zellstoffaufschlusses, hierbei neben den bekannten Umsetzungen von Sulfatablauge, Alkalilignin bzw. Schwarzlauge auch Organosolv-Lignine aus modernen Aufschlußverfahren und der Rückstände der Holzhydrolyse durch Umsetzung mit einer basischen, stickstoffhaltigen Komponente und einem Oxydationsgas Produkte zu erzeugen, die vielseitig verwendbar sind und entsprechend ihrem Verwendungszweck mit variablen Eigenschaften versehen werden können.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß sich überraschenderweise zeigte, daß eine Steuerung des Stickstoffeinbaues in das Lignin-Makromolekül sowohl nach der absoluten Menge als auch nach der Verteilung des eingebauten Stickstoffs auf die unterschiedlichen Bindungstypen, wovon die Produkteigenschaften wesentlich abhängen sowie, damit im Zusammenhang stehend, der Molekulargewichtsverteilung (MWD) über die Regelung eines optimalen Verhältnisses der erzeugten Schaummenge zur Flüssigkeitsmenge möglich ist. Damit ergeben sich über die bekannten Lösungen hinaus Möglichkeiten, gut an den jeweiligen Verwendungszweck angepaßte Produkte zu erzeugen.

Eine solche Steuerung der Eigenschaften ist erfindungsgemäß möglich, indem man die anfallenden Ablaugen des Zellstoffaufschlusses und die Rückstände der Holzhydrolyse mit einer basischen, stickstoffhaltigen Komponente versetzt und bei Erreichen der Reaktionstemperatur mit Hilfe eines Injektors das Oxydationsgas dosiert. Damit wird ein Schaum erzeugt, der direkt in ein großes Reaktionsgefäß befördert wird. Dieses Reaktionsgefäß muß so bemessen sein, daß es die gesamte Reaktionsmischung, multipliziert mit dem Faktor 3 aufnehmen kann. Das erfindungsgemäße Verfahren arbeitet bei Temperaturen zwischen 30 und 99°C und bei Atmosphärendruck. Aufgrund der Aufhebung der Turbulenz im Reaktionsgefäß kommt es zum teilweisen Zerfall des reaktiven Schaumes. Dieser Zerfall kann erfindungsgemäß durch den Einsatz von Einbauten, z. B. einem in der Höhe veränderbaren Siebboden gesteuert werden. Damit ist ein, den jeweils gewünschten Anwendungsbedingungen angepaßtes, optimales Verhältnis von reaktivem Schaum zur flüssigen Reaktionsmischung mit hohem Partialdruck an Sauerstoff erreichbar. Die Folge ist, daß Stickstoffeinbau, Stickstoffverteilung auf die verschiedenen chemischen Bindungstypen und MWD gezielt zu beeinflussen sind. Wenn ein Schaum-/Flüssigkeitsverhältnis von ca. 0,8 eingestellt wird, werden bis 80% des in der Zeiteinheit in das Ausgangsmaterial eingebauten Stickstoffs als $\text{NH}_4\text{-N}$ eingeführt. Wählt man ein Verhältnis von Schaum zu Flüssigkeit von 1,0 so erfolgt bevorzugtere Fixierung als fester organisch gebundener Stickstoff in Amin- und Amid-Strukturen. Der in der Zeiteinheit als $\text{NH}_4\text{-N}$ gebundene Stickstoff geht bis auf 50% zurück. Mit dieser steuerbaren Stickstoffverteilung sind die für die Anwendung wesentlichen Eigenschaften gezielt veränderbar. Das so erhaltene Zwischenprodukt wird in der bekannten Weise mittels Verdampfung des Wasseranteiles unter Rückgewinnung des frei werdenden Ammoniakgases oder durch Ausfällung mittels Mineralsäure und anschließendes Entwässern und Trocknen zu Feststoffen aufgearbeitet und kann in dieser Form weiterverwendet werden, z. B. als organisches Stickstoffdüngemittel, als Koagulant in der Kautschukindustrie, als Polyelektrolyt oder als Präpolymer für weitere chemische Umsetzungen.

Durch das beschriebene, erfindungsgemäße Verfahrensprinzip können aus Ablaugen bzw. Ablaugenligninen der Zellstoffindustrie stickstoffmodifizierte Produkte hergestellt werden. Sie enthalten 4...8% Gesamtstickstoff, der chemisch unterschiedlich gebunden ist, davon anteilig als

Ammonium-Stickstoff	35...65%
Amid-Stickstoff	5...20%
fester organisch gebundener Stickstoff	24...45%

Bei der Umsetzung werden bis zu 30% der ursprünglichen Methoxyl-Gruppen des Ausgangsmaterials abgespalten. Im Falle der Lignosulfonate werden durch oxydative Desulfonierungsreaktionen Sulfonat-Gruppen zu Sulfat-Ionen oxydiert, wobei der als $\text{SO}_4\text{-I}$ gebundene Schwefel Werte von 1,5...2,0% erreicht.

In das Lignin-Makromolekül von Alkalilignin und Organosolv-Lignin werden durch die Umsetzung hydrophile, polare Gruppen eingeführt. Dadurch wird die Hydrophilität der Produkte abgestuft erfindungsgemäß so verändert, daß sie bis hin zur vollständigen Löslichkeit in Wasser und zur teilweisen bzw. vollständigen Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln unterschiedlicher Polarität führt.

Die Produkte sind im sauren pH-Bereich fällbar. Im Vergleich zum Ausgangsmaterial nimmt der aromatische niedermolekulare Anteil der Produkte ab und der hochmolekulare zu. Diese Erscheinung wird durch Kondensationsreaktionen bedingt, die im Molmassenbereich von 30000...100000 aber auch im hochkonzentrierten Bereich > 100000 zu einem geringeren relativen Anteil von Reaktionsprodukten führen als bei der Anwendung des Verfahrensprinzips des Rohrreaktors.

Das neue, erfindungsgemäße Verfahren zeichnet sich also dadurch aus, daß ein beachtlicher Stickstoffeinbau erreicht werden kann, ohne daß das Lignin-Makromolekül zu stark oxydativ geschädigt und dabei erheblich zu niedermolekularen Verbindungen abgebaut wird. Das wird an der relativ niedrigen Abbaurate der Methoxyl-Gruppen und an der Molmassenverteilung sichtbar, die auch zeigt, daß der Stickstoff-Einbau im geringeren Maße zu höhermolekularen Produkten führt.

Diese Zusammenhänge machen die Vorteile des dargelegten, erfindungsgemäßen Verfahrens deutlich, denn durch die Steuerung der Reaktion ist es möglich, sowohl Produkte für die Pflanzenernährung herzustellen, die pflanzenverträglich sind, als auch Eigenschaftsanforderungen für weitere Anwendungsgebiete, wie z. B. als Koagulant in der Kautschukindustrie, als Polyelektrolyt oder als Präpolymer für die Herstellung von Makromolekülen mit speziellen Eigenschaften gezielt gerecht zu werden.

Ausführungsbeispiel

Das erfindungsgemäße Verfahren wird an nachstehenden Beispielen näher erläutert:

Beispiel 1

Enthefte Sulfitaubleuge mit einem Trockensubstanzgehalt von 5...7% wird in der Versuchsanordnung unter Wärmezufuhr umgepumpt und mit konzentriertem wäßrigem Ammoniak bis zu einer Ammoniak-Konzentration von 7...11% in der Reaktionsmischung versetzt. Mit Erreichen der Reaktionstemperatur von 70...75°C wird über einen Injektor das Reaktionsgas Luft dosiert. Der Luftdurchsatz beträgt etwa 20...40 mol $\text{O}_2/\text{kg ATS} \times \text{h}$. Damit wird eine Schaumdichte von 0,45...0,80 kg/l erreicht, wobei das Verhältnis von Schaumvolumen zu Flüssigkeitsvolumen variiert wurde und in diesem Fall, z. B. berechnet auf Dichte 1 kg/l, 1:3 bei der Reaktionstemperatur betrug.

Im Verlaufe der Reaktion wird Ammoniak so nachdosiert, daß der pH-Wert 10,0 nicht unterschreitet.

Nach einer Reaktion von 1...5 h wird die Luftzufuhr gestoppt und das Reaktionsgemisch unter Umpumpen abgekühlt. Danach wird das Reaktionsgemisch durch Vakuum Eindampfung zu Feststoffen aufgearbeitet. Die Ausbeute beträgt ca. 100%. Bei einem

Schaum-/Flüssigkeitsverhältnis von 1,0 und beispielsweise einer Reaktionszeit von 3 Stunden enthalten die Reaktionsprodukte, bezogen auf Trockensubstanz:

Gesamtstickstoff 5,4 %, davon ca. 65% hydrolysierbar und ca 35% fester organisch gebundener

Beispiel 2

Entheftete Sulfitablauge wird wie im Ausführungsbeispiel 1 beschrieben umgesetzt. Bei einem Schaum-/Flüssigkeitsverhältnis von 0,8 und beispielsweise einer Reaktionszeit von 3 Stunden enthalten die Reaktionsprodukte, bezogen auf Trockensubstanz:

Gesamtstickstoff 5,4 %, davon ca. 80% hydrolysierbar und nur 20% fester organisch gebundener

Beispiel 3

Alkalilignin aus der Zellstoffkochung nach dem Sulfatverfahren wird in wäßrigem Ammoniak bis zu einer Ligninkonzentration von 20...80g/l und einer Ammoniak-Konzentration bis ca. 7% gelöst. Das Reaktionsgemisch wird in der Versuchsanordnung umgepumpt und dabei auf 70...75°C erwärmt und dann über einen Injektor das Oxydationsgas Luft bzw. O₂ dosiert. Der Gaseintrag erfolgte im Bereich von 3...35 mol O₂/kg TS × h. Nach einer Reaktionszeit bis zu 4 h wird die Zufuhr des Oxydationsgases abgebrochen und das Reaktionsgemisch unter Umpumpen abgekühlt. Das Reaktionsprodukt wird in obiger Weise zu Feststoffen aufgearbeitet. Die Ausbeute beträgt ca. 100%. Folgende Stickstoffgehalte wurden bestimmt, bezogen auf Trockensubstanz:

Gesamtstickstoff	4...7,5%
Ammonium-Stickstoff	1,5...3,0%
fester organisch gebundener Stickstoff	2,0...3,0%

Beispiel 4

Organosolv-Lignin wird in wäßrigem Ammoniak bis zu einer Ligninkonzentration von 20...50g/l und einer Ammoniakkonzentration bis ca. 7% gelöst und danach wie im Ausführungsbeispiel 1 verfahren. Der Gaseintrag des Oxydationsgases O₂ war 2...30 mol O₂/kg TS × h. Nach der Aufarbeitung wie im Ausführungsbeispiel 1 werden Feststoffe mit einer Ausbeute von ca. 100% gewonnen.

Die Stickstoff-Gehalte betragen, bezogen auf Trockensubstanz:

Gesamtstickstoff	4...6 %
Ammonium-Stickstoff	1,5...3,8%
Amid-Stickstoff	0,7...1,0%
fester organisch gebundener Stickstoff	1,4...2,0%