



SUOMI-FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

(C) (11) PATENTTIJULKAISU
PATENTSKRIFT

88922

(45) Patentti myönnetty - Patent beviljats 26.07.93
(51) Kv.1k.5 - Int.cl.5
C 07G 1/00 // D 21C 3/20, 11/00
(21) Patenttihakemus - Patentansökning 864353
(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag 27.10.86
(24) Alkuperäpäivä - Löpdag 27.10.86
(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig 06.05.87
(44) Nähtävöksipanon ja kuul.julkaisun pvm. -
Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad 15.04.93
(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet
05.11.85 US 795069 P

(73) Haltija - Innehavare

1. Alcell Technologies Inc., 1250 Rene-Levesque, Boulevard West, Montreal, Quebec H3B 4W8, Canada, (CA)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1. Lora, Jairo H., 450 Forrest Avenue, Norristown, Pa. 19401, USA, (US)
2. Katzen, Raphael, 2868 Alpine Terrace, Cincinnati, Ohio 45208, USA, (US)
3. Cronlund, Malcolm, 434 S. Saddlebrook Circle, Chester Springs, Pa. 19425, USA, (US)
4. Wu, Chih Fae, Apt. C, 291 Murray Drive, King of Prussia, Pa. 19406, USA, (US)

(74) Asiamies - Ombud: Oy Jalo Ant-Wuorinen Ab

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

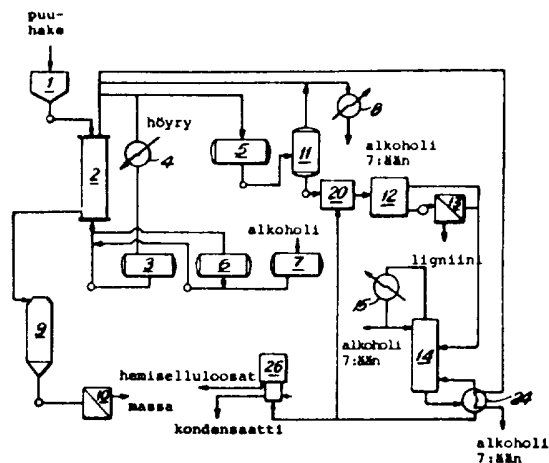
Menetelmä ja laite ligniinin talteenottamiseksi
Förfarande och anordning för återvinning av lignin

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

DE A 2855052 (D 21C 3/20), US A 3223697 (260-124),
Tappi Journal, vol. 68 (1985) nro 8, Lora J.H., Aziz S., Organosolv pulping:
a versatile approach to wood refining, p. 94-97

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Ligniini saostetaan suurisaantoisesti ja nopeasti mustalipe-
ästä, jota syntyy keitetäessä puuta korkeissa lämpötiloissa
ja paineissa alemman alifaattisen alkoholiliuottimen vesi-
liuoksessa. Ligniini saostetaan laimentamalla musta lipeä
vedellä ja hapolla liuoksen muodostamiseksi, jonka pH on
pienempi kuin 3, alkoholipitoisuus pienempi kuin 30 tila-
vuus% ja lämpötila pienempi kuin 75°C. Saostunut ligniini,
kun se sitten kuivataan, muodostaa jauheen, joka ei vaadi
juuri lainkaan murskausta sen muuttamiseksi tasakokoiseksi
hienojakeeksi, joka on sopiva käytettäväksi ilman merkittä-
vää lisäkäsittelyä.



88922

Lignin utfälls med högt utbyte och snabbt från en svartlut som bildas vid kokning av trä vid höga temperaturer med ett vattenhaltigt lösningsmedel av en lägre alifatisk alkohol. Ligninet utfälls genom att utspäda svartluten med vatten och syra för att bilda en lösning med ett pH under 3, en alkoholhalt mindre än 30 volym-% och en temperatur under 75°C. Det utfällda ligninet, då det sedan torkas, bildar ett pulver, vilket fodrar föga eller ingen krossning för att överföra detsamma till ett finmaterial med jämn storlek, vilket är lämpligt att användas utan betydande vidarebehandling.

Menetelmä ja laite ligniinin talteenottamiseksi
Förfarande och anordning för återvinning av lignin

5 Tämä keksintö liittyy menetelmään ligniinin saostamiseksi ligniinin liuoksesta veteen sekoittuvassa orgaanisessa liuottimessa, ja laitteeseen menetelmän suorittamiseksi.

Menetelmä puun käsittelemiseksi orgaanisilla liuottimilla, kuten alkoholilla, puun ligniinin, hemiselluloosan, 10 sokerin ja selluloosafraktioiden erottamiseksi ovat nykyään hyvin tunnettuja, vrt. esimerkiksi US-patentti 1 856 567 ja US-patentti 3 585 104. Tällaiset liuotinta käyttävät massanvalmistusmenetelmät ovat osoittautuneet mie- 15 lenkiintoisiksi vaihtoehdoiksi tavanomaisille kemiallisille massanvalmistusmenetelmille, kuten kraft- ja sulfiittimenetelmille, joiden haittana on suhteelliset suuret laitteistokustannukset ja saasteongelmat.

20 Eräs liuotinmenetelmä massan valmistamiseksi, jota on kuvattu US-patentissa 4 100 016, on osoittautunut erityisen kiinnostavaksi, koska sillä hyvin tehokkaasti aikaansaadaan sen alkoholiliuottimen talteenotto, puun selluloosa- ja ligniinifraktioiden erotus, ja selluloosamas- 25 san talteenotto ilman huomattavaa ilman tai veden saastumista tai mainittavia kiinteitä jätteitä. Tällä patentoidulla menetelmällä on myös saatu lehtipuumassoja, joiden saannot, lujuudet, kappaluvut, viskositeetit, kuitulujuudet ja valkaistavuusominaisuudet ovat yhtä hyviä tai parempia kuin kraft- ja sulfiittilehtipuumassoilla. 30

Ligniinin talteenotto alkoholi/vesiuutteesta tai "mustalipeästä", jota syntyy sivutuotteena US-patentin 4 100 016 liuotinmassanvalmistusmenetelmässä, on kuitenkin ollut suhteellisen tehotonta ja vaikea säätää. Ligniini on 35 otettu talteen mustalipeästä tässä patentissa poistamalla ensin (suositeltavasti tyhjöerotuksella) alkoholi mustalipeästä ja erottamalla sitten ligniini, joka saostuu

erottimen pohjajakeesta tai jäännöksestä (suositeltavasti paksuntamalla ja sitten sentrifugoimalla asettuneet kiintoaineet erottimen pohjajakeista). Osa ligniinistä on kuitenkin pyrkinyt saostumaan tahmeana tervana tai hart-
5 sina erottimen sisäpintoihin tukkien siten erottimen ja alentaen sen hyötysuhdetta alkoholin talteenotossa mustalipeästä. Ligniini on myös pyrkinyt saostumaan erottimen pohjajakeista tahmeana amorfisena massana, jota on ollut vaikea käsitellä, ja joka on vaatinut voimakkaan murs-
10 kauksen ligniinin muuttamiseksi jauheeksi.

Tästä syystä on etsitty tehokkaampia tapoja ligniinin poistamiseksi mustalipeästä, jota syntyy US-patentissa 4
100 016 esitetyn kaltaisessa liuotinmenetelmässä massan
15 valmistamiseksi. Erääseen menetelmään on kuulunut ligniinin saostaminen alkoholi/vesimustalipeästä laimentamalla se vedellä. Vrt. Rydholm, "Pulping Processes", ss. 672-673, Interscience Publishers, New York (1971). Tämä menetelmä on kuitenkin johtanut hyvin hitaisiin ligniinin
20 asettumisnopeuksiin, ja joissakin tapauksissa on muodostunut ligniinin hyvin stabiili kolloidinen suspensio, jota on ollut vaikea suodattaa tai sentrifugoida. Näin ollen on ollut jatkuva tarve suhteellisen yksinkertaiselle tavalle ligniinin talteenottamiseksi alkoholi-
25 /vesimustalipeästä suurina saantoina sekä nopeasti helposti käsiteltävissä ja käyttökelpoisessa muodossa.

Siten tämän keksinnön tarkoituksena on täyttää edellä kuvattu tarve, ja tämä aikaansaadaan keksinnön mukaisesti menetelmällä ligniinin saostamiseksi ligniinin liuok-
30 sesta veteen sekoittuvassa orgaanisessa liuottimessa, siten, että ligniiniä sisältävä liuos laimennetaan vedellä ja hapolla laimennetun vesiliuoksen muodostamiseksi, jonka pH on pienempi kuin 3, orgaanisen liuottimen pi-
35 toisuus pienempi kuin 30 tilavuus-% ja lämpötila pienempi kuin 75°C. Ligniini, joka saostuu laimennetusta vesiliuoksesta, voidaan kuivata jauheeksi, jota ei tarvitse

juuri lainkaan murskata sen muuttamiseksi tasaiseksi hie-
nojakeeksi, joka on sopiva käytettäväksi ilman enempää
merkittävää käsittelyä. Tällaisen tuotteen lukukeskimää-
räisen moolimassan on suositeltavasti 800-1500 g/mol ja
5 polydispersiteetin pienempi kuin 4.

Keksinnön kohteena on edelleen laite menetelmän suoritta-
miseksi saostamalla ligniini mustasta lipeästä, johon
laitteeseen kuuluu: laitteet mustalipeän laimentamiseksi
10 hapon vesiliuoksella ligniinin saostamiseksi näin laimen-
netusta mustalipeästä ja ligniinitömän sakan yläpuolella
olevan nestekerroksen muodostamiseksi, sekä laitteet
saostuneen ligniinin erottamiseksi nestekerroksesta.

15 Seuraavaksi keksintöä kuvataan yksityiskohtaisemmin sen
suositeltuihin suoritusmuotoihin liittyen samalla viita-
ten oheisiin piirustuksiin, joissa

20 Kuva 1 on virtauskaavio menetelmästä selluloosamassan
valmistamiseksi puusta käsittelemällä puuta alkoholin
vesiliuoksella ja ottamalla ligniini talteen alkoholi/v-
esimustalipeästä, joka on menetelmän sivutuote.

25 Kuva 2 on kaaviomainen leikkauskuvanto laite-esimerkistä
ligniinin saostamiseksi alkoholi/vesimustalipeästä kuvan
1 menetelmässä.

Kuvan 1 menetelmään kuuluu aluksi sen hake-erän keitto,
joka panostetaan syöttösuppilosta 1 uuttolaitteeseen 2.
30 Uuttolaite 2 toimii edellä mainitun US-patentin 4 100 016
mukaisesti korotetussa lämpötilassa (esim. 180-210°C ja
korotetussa paineessa (esim. 20-35 ilmakehää), ja siinä
käytetään liuotinta, joka sisältää 40-80% (tilavuudesta)
veteen sekoittuvaa 1-4 hiiliatomin alempaa alifaattista
35 alkoholia (esim. metanolia, etanolia, isopropanolia tai
tert-butanolia); 20-60% vettä; ja tarvittaessa pienen
määrän vahvaa veteen liukenevaa happoa kuten mineraali-

happoa (esim. suola-, rikki-, fosfori- tai typpihappoa) tai orgaanista happoa (esim. oksaalihappoa).

Hake esikuumennetaan uuttolaitteessa 2 suositeltavasti matalapainehöyryllä, minkä jälkeen kahdesti käytetty 60% etanoli/ 40% vesiseos, primaarinen liuotin primaarisen liuottimen kerääjästä 3, saatetaan kosketukseen uuttolaitteessa olevan hakkeen kanssa. Primaarinen liuotin kierrätetään nopeasti uuttolaitteen 2 läpi sekä huippukuormalämmönvaihtimen 4 (esim. höyrykuumennetun) läpi hakkeen lämpötilan nostamiseksi 190-200°C:seen muutamassa minuutissa (suositeltavasti alle 5:ssä). Kun tämä ensimmäinen keittovaihe on suoritettu, siirretään syntynyt uute tai "mustalipeä" uuttolaitteesta 2 talteenot-

5 tosyötön kerääjään 5 käyttäen kerran käytettyä 60% etanoli/40% vesiseosta, sekundaarista liuotinta (suositeltavasti kuumennettuna 190-200°C:seen) sekundaarisen liuottimen kerääjästä 6. Tämän siirron lopuksi uuttolaitteessa 2 oleva sekundaarinen liuotin siirretään primaarisen liuottimen kerääjään 3 käyttäen tuoretta 60% etanolia/40% vesiliuotinta (suositeltavasti kuumennettuna 190-200°C:seen) tuoreen liuottimen kerääjästä 7. Uuttolaitteessa 2 oleva tuore liuotin valutetaan sitten sekundaarisen liuottimen kerääjään 6. Kun uuttolaite 2 on valutettu, se tuuletetaan, uuttolaitteen alkoholirikkaat höyryt kondensoidaan vesijähdytetyssä ("C.W.") lauhduttimessa 8, ja syntynyt lauhduttimen 8 etanoli/vesiseos uudelleenkierrätetään tuoreen liuottimen kerääjään 7. Kun uuttolaite 2 on tuuletettu, erotetaan uuttolaitteessa olevan massan jäännösalkoholi matalapainehöyryllä, ja syntyvät alkoholi/vesihöyryt kondensoidaan ja otetaan talteen jäljempänä kuvattavalla tavalla. Höyryerotuksen jälkeen uuttolaitteen 2 massa huuhdellaan vedellä, johdetaan putkea pitkin säiliöön 9 ja pumpataan massaseulan 10 läpi. Massalle voidaan sitten suorittaa sopivalla tavalla tavanomaiset massankäsittely-, valkaisu- ja paperinvalmistusmenettelyt. Sitten uuttolaite 2 voidaan panostaa

10
15
20
25
30
35

toisella hake-erällä syöttösuppilosta 1, ja hake voidaan saattaa kosketukseen primaarisen, sekundaarisen ja tuoreen liuottimen kanssa kerääjistä 3, 6 ja 7 kuten edellä on kuvattu.

5

Puun ligniini, hemiselluloosat, muut sakkaridit ja uut-
teet (esim. hartsit, orgaaniset hapot, fenolit ja tan-
niinit) sekä etanoli, jotka kaikki ovat mukana mustali-
peässä 180-210°C:n lämpötilassa ja 20-35 ilmakehän pai-
neessa talteenottosyötön kerääjässä 5, otetaan sitten
10 talteen ensin paisuttamalla mustalipeä paisuntasäiliössä
11 osan etanolista talteenottamiseksi. Paisuntasäiliössä
11 voi olla ilmakehän paine käytön yksinkertaistamiseksi
tai alipaine mustalipeän lisäjähdyttämiseksi ja alkoho-
15 lin talteenoton parantamiseksi. Paineenalennus paisun-
tasäiliössä 11 aikaansaa etanolin osittaisen höyrystymi-
sen, ja jäännösmustalipeän etanolipitoisuudeksi paisun-
tasäiliössä jää 30-45%, suositeltavasti 35-40%. Jäännös-
mustalipeä jäähdytetään tämän vaiheen aikana alle 95°C:n
20 lämpötilaan, suositeltavasti 80-92°C:seen, mutta ei alle
70°C:n ligniinin ennaikaisen saostumisen välttämiseksi
paisuntasäiliössä 11. Saadut etanoli/vesihöyryt konden-
soidaan ja uudelleenkierrätetään mahdollisen täydennys-
etanolin, -veden ja/tai hapon mukana tuoreen liuottimen
25 kerääjään käytettäväksi seuraavien hake-erien käsitte-
lyyn.

Sen jälkeen erotetaan ligniini paisuntasäiliöstä 11 pois-
tetusta jäännösmustalipeästä tämän keksinnön menetelmäl-
30 lä. Tämä vaihe suoritetaan laimentamalla ja suositelta-
vasti jäähdyttämällä jäännösmustalipeä sen poistuessa
paisuntasäiliöstä 11 käyttäen vettä ja happoa laimenne-
tun jäännösmustalipeän muodostamiseksi, jonka a) alkoho-
lipitoisuus on pienempi kuin 30% (tilavuudesta), suosi-
35 teltavasti 10-25%, erityisesti 12-21%, jolloin 8%:n alko-
holipitoisuus on käytännön minimi alkoholin myöhemmän
taloudellisen talteenoton kannalta; b) lämpötila on pie-

nempi kuin 75°C, suositeltavasti alle 60°C, erityisesti 35-55°C; ja c) pH on alle 3, suositeltavasti alle 2,5, erityisesti 1,5-2,5. Tässä vaiheessa nämä lämpötilat eivät ole kriittisiä, vaikkakin korkeampien lämpötilojen käyttäminen laimennetulle jäännösmustalipeälle lisää yleensä ligniinin asettumisnopeutta mutta johtaa tummemman väriseen ligniiniin ja voi vähentää sen saantoa. 75°C on maksimilämpötila, jotta vältettäisiin tervamaisten ligniinisakkojen muodostuminen, ja vallitseva lämpötila (esim. 20°C) on käytännön minimi, vaikka alempiakin lämpötiloja (esim. 0°C:seen asti) voidaan käyttää, jos pienet asettumisnopeudet voidaan sallia. Alle 65°C:n, erityisesti alle 60°C:n, lämpötiloilla saadaan merkittävästi vaaleamman värinen ligniinisakka. Myöskään laimennetun jäännösmustalipeän määrätyt pH:t eivät ole kriittisiä tässä vaiheessa, mutta alemmat pH:t lisäävät saostuneen ligniinin saantoa laimennetusta jäännösmustalipeästä ja sallivat korkeampien lämpötilojen käytön laimennetulle jäännösmustalipeälle. pH:n alentaminen alle 1:n ei kuitenkaan tuo juuri mitään lisäparannusta saantoon, ja tästä syystä pH 1 on käytännön minimi, vaikka pienempiä pH-arvoja voidaankin käyttää. Alle 3:n olevassa pH:ssa ligniini saostuu suurisaantoisesti ja nopeasti hienojakoisena kiintoaineena. Tämä ligniini kiintoaine voidaan sitten erottaa jäljelle jäävästä yläpuolella olevasta nesteestä tavanomaisella tavalla. Suositeltavasti ligniini kiintoaine erotetaan antamalla sen asettua kiintoaineeltaan 6-12%:n massaksi (painosta) tavanomaisessa selkeytys- tai asettumissäiliössä 12, sitten konsentroimalla tämä ligniini kiintoainemassa tavanomaisessa sentrifugierottimessa 13 kiintoaineeltaan 30-40%:n märkäkakun muodostamiseksi ja sitten kuivaamalla tämä märkä kakku tasajakeisen, hie-non, vapaastijuoksevan jauheen muodostamiseksi.

35 Laimennettaessa paisuntasäiliöstä 11 tulevaa jäännösmustalipeää vedellä ja hapolla ligniinin saostamiseksi voidaan käyttää kaikkia tavanomaisia vesiliukoisia happoja,

joilla saadaan laimennetun jäännösmustalipeän pH:ksi alle 3, suositeltavasti alle 2,50. Voidaan esimerkiksi käyttää vahvaa mineraalihappoa (esim. suola-, typpi-, rikki- tai fosforihappoa) tai vahvaa orgaanista happoa (esim. oksaalihappoa). Vesi ja happo sekoitetaan suositeltavasti toisiinsa ennen niiden käyttöä jäännösmustalipeän laimentamiseen. Tässä suhteessa erityisen suositeltava hapon ja veden seos on se jäännösmustalipeäsakan yläpuolinen neste, joka on otettu aikaisemmsta hake-erästä, ja joka on uudelleenkierrätetty ja käytetty laimentamaan paisuntasäiliöstä 11 tulevaa jäännösmustalipeää sen jälkeen kun a) yläpuolella oleva neste on erotettu aikaisemman hakeerän ligniinikiintoaineesta asettumissäiliössä 12 ja sentrifugierottimessa 13, ja b) yläpuolella olevan nesteen alkoholisisältö on otettu talteen tavanomaisessa liuottimen talteenottotornissa 14, joka on varustettu tavanomaisella liuottimen lauhduttimella, kuten myöhemmin kuvataan. Tällä uudelleenkierrätetyllä jäännösmustalipeäsakan päällä olevalla nesteellä tai erottimen pohjajakeella saadaan, kun sitä käytetään laimentamaan paisuntasäiliöstä 11 tulevaa jäännösmustalipeää, suurempi saanto ja nopeampi asettuminen ligniinikiintoaineelle, joka saostuu asettumissäiliössä 12 ja sentrifugierottimessa.

25 Saostettaessa ligniiniä paisuntasäiliöstä 11 tulevasta jäännösmustalipeästä ei myöskään jäännösmustalipeän laimentusmenetelmä vedellä ja hapolla ole kriittinen, mikäli vain jäännösmustalipeä sekoittuu nopeasti ja hyvin happoon ja veteen. Jäännösmustalipeä voidaan esimerkiksi laimentaa sopivasti lisäämällä se happoon ja veteen tavanomaisessa staattisessa dispersiosekoittimessa. Jäännösmustalipeä voidaan laimentaa myös lisäämällä se hienojakoisena virtauksena virtaukseen, joka muodostuu veden ja hapon liuoksesta, esimerkiksi venturityyppisellä laitteella, jota kuvan 2 kaaviomaisessa esityksessä on yleisesti merkitty viitenumerolla 20. Kuvan 1 paisun-

tasäiliöstä 11 tuleva jäännösmustalipeä voidaan pumpata
pienen suuttimen 21 läpi, joka on sijoitettu suunnilleen
putken 22 keskelle kuvan 2 venturityyppisessä laitteessa,
ja hapon ja veden liuos voi virrata putkessa 22 kohti
5 kuvan 1 asettumissäiliötä 12. Koska jäännösmustalipeä
suihkutetaan suuttimesta 21 hapon ja veden liuokseen put-
kessa 22, jäännösmustalipeä laimenee ja jäähtyy nopeasti
putkessa 22 olevan hapon ja veden vaikutuksesta. Ligniini
saostuu nopeasti hienojakoisena kiintoaineena putkeen
10 22 siten muodostuvasta laimennetusta jäännösmustalipeäs-
tä, joka kiintoaine voidaan helposti kerätä ja konsent-
roida asettumissäiliössä 12 ja sentrifugierottimessa 13.

Saostettaessa ligniiniä tämän keksinnön menetelmän edellä
15 kuvatun suoritusmuodon mukaisesti ligniinin saanto ja
asettumisnopeus riippuvat yleensä seuraavista tekijöis-
tä: a) puulajista; b) uuttolaitteessa 2 käytetyistä pro-
sessioloista; c) (i) paisuntasäiliöstä 11 tulevan jään-
nösmustalipeän ja (ii) sen laimentamiseen käytetyn hapon
20 ja veden lämpötilasta, pH:sta ja kiintoainepitoisuudes-
ta; ja d) jäännösmustalipeän ja sen laimentamiseen käy-
tetyn hapon ja veden suhteesta. Esimerkiksi havupuiden
kuten kuusen ligniini saostetaan suositeltavasti laimen-
nuksen jälkeisessä lämpötilassa 40-60°C käyttäen hapon ja
25 veden liuosta, jonka pH on 1,5-2,5, jäännösmustalipeän
suhteen hapon ja veden liuokseen ollessa 0,5-1. Lehti-
puille kuten haavalle on suositeltavaa käyttää hapon ja
veden liuosta, jonka pH on 1,2-2,2 ja lämpötila laimen-
nuksen jälkeen alle 50°C. Tällöin on suositeltavaa käyt-
30 tää jäännösmustalipeän suhteelle hapon ja veden liuoksen
arvoa a) 0,2-0,8 jos lämpötila laimennuksen jälkeen on
yli 40°C, ja b) 0,6-1,0 jos lämpötila laimennuksen jäl-
keen on alle 40°C (esim. vallitsevaan lämpötilaan asti).
Lehtipuille kuten styrakspuulle (liquidambar, sweetgum),
35 vaahteralle ja tammelle on suositeltavaa käyttää laimen-
nuksen jälkeistä lämpötilaa 40-60°C, hapon ja veden li-
uosta, jonka pH on 1,5-2,5, ja jäännösmustalipeän ja ha-

pon ja veden liuoksen välistä suhdetta 0,35-0,7.

Kuten kuvassa 1 on esitetty, asettumissäiliöstä 12 ja sentrifugierottimesta 13 saadun selkeytetyn jäännös mus-
5 talipeäpintanesteen sisältämä etanoli otetaan suositel-
tavasti talteen liuottimen talteenottotornissa 14 ja li-
uottimen lauhduttimessa 15. Pintanesteen sisältämä etano-
li voidaan erottaa (esim. 200 ppm:ään asti) tavanomaisel-
la tavalla liuottimen talteenottotornissa 14 ilmakehän
10 paineessa. Tornia 14 kuumennetaan suositeltavasti kuumen-
tamalla ja kierrättämällä osa tornin 14 pohjajakeen vir-
tauksesta lämmönvaihtimessa 24 käyttäen matalapaine-
höyryä, jota on käytetty erottamaan jäännösetanoli mas-
sasta uuttolaitteessa 2. Tornin 14 etanoli/vesihöyryt
15 kondensoidaan tavanomaisella tavalla vesijäähdytteisessä
lauhduttimessa 15 (tai lämmönvaihdolla erottimen lämmön
kanssa) ja kierrätetään sitten uudelleen tuoreen liuot-
timen kerääjään 7 yhdessä sen etanoli/vesiseoksen kanssa,
joka kondensoituu matalapainehöyrystä lämmönvaihtimessa
20 24. Asettumissäiliöstä 12 ja sentrifugierottimesta saadun
pintanesteen sisältämä etanoli voidaan sopivasti ottaa
talteen suurisaantoisesti yksinkertaisella tavalla ilman,
että ligniini saostuisi liuottimen talteenottotornin 14
sisässä ja muodostaisi tervamaista tai hartsimaista saos-
25 tumaa tornin sisäpintoihin.

Osa liuottimen talteenottotornista 14 poistetun pohjaja-
keen virtauksesta konsentroidaan suositeltavasti tavalli-
sella tavalla esimerkiksi monitehohaihduttimissa 26. Täs-
30 sä vaiheessa ei haihdutuslaitteiston karstoittuminen tai
tukkeutuminen ole merkittävä ongelma, koska liuottimen
talteenottotornin 14 pohjavirtauksessa ei ole olennaisia
määriä suurimolekyylipainoista ligniiniä. Saatu siirappi,
joka sisältää hemiselluloosia sekä pieniä määriä muita
35 sakkarideja, utteita ja hyvin pienimolekyylipainoista
ligniiniä (ts. ligniiniä, jonka moolimassa on alle 400
g/mol), voidaan polttaa sen lämpöarvon talteenottamiseksi-

si, käyttää rehuna tai muuttaa muiksi kemiallisiksi tuotteiksi.

5 Toinen osa tornista 14 poistetusta pohjavirtauksesta käytetään suositeltavasti hapon ja veden liuoksena laimentamaan paisuntasäiliöstä 11 saatua jäännösmustalipeää ligniinin saostamiseksi siitä. Tätä varten tornin 14 pohjavirtauksen toinen osa jäähdytetään suositeltavasti alle 10 50°C:n lämpötilaan, suositeltavasti 25-40°C:seen (jolloin noin 0°C on käytännön minimi), ja sen pH säädetään tarpeen vaatiessa 1,0-3,0:aan lisäämällä siihen vahvaa vesiliukoista happoa. Sitten jäähdytetty ja hapotettu pohjavirtauksen toinen osa (jota tämän jälkeen kutsutaan nimellä "uudelleenkierrätetty jäännösmustalipeäpintaneste") 15 sekoitetaan hyvin ja nopeasti (esim. kuvan 2 venturityypissä laitteessa) jäännösmustalipeään sen laimentamiseksi ja jäähdyttämiseksi sekä ligniinin saostamiseksi.

20 Hyvin puhdas ligniini, joka saostuu hienojakoisena kiintoaineena laimennetusta jäännösmustalipeästä asettumisäiliössä 12, voidaan sen jälkeen poistaa sentrifugierotimesta 13, pestä vedellä ja kuivata tavanomaisella tavalla (esim. hiutalekuivaamalla) niin että se muodostaa hienon (esim. seulaluvultaan 80 mesh), tasajakeisen, vapaasti juoksevan ja veteen liukenemattoman jauheen. Tätä ligniiniä voidaan luonnehtia siten että sillä on suhteellisen pieni lukukeskimääräinen moolimassa, 800-1500 25 g/mol, suositeltavasti 900-1300 g/mol; kapea moolimassajakautuma, ts. alle 4 oleva polydispersiteetti, suositeltavasti ei yli 3, erityisesti vain 1,5-2,7; ja sen metoksyylipitoisuus on suunnilleen sama kuin luonnon ligniinin metoksyylipitoisuus (ts. lehtipuilla 20% ja havupuilla 30 14%). Tämän ligniinin lasittumislämpötila on myös suositeltavasti 100-170°C, erityisesti 130-150°C. Nämä ominaispiirteet osoittavat, inter alia, tämän keksinnön mukaisesti valmistetun ligniinin puhtauden ja alhaisen kemiallisen muutosasteen. Tätä ligniiniä voidaan käyttää 35

esimerkiksi fenoliformaldehydihartsin täyteaineena lastulevyn ja vanerin valmistuksessa. Tätä ligniiniä voidaan myös käyttää valumassojen, uretaani- ja epoksihartsien, antioksidanttien, säädettävien erotus- tai liukuaineiden sekä virtauksensäätöaineiden valmistuksessa.

Tämän keksinnön menetelmä- ja laitenekökohdat sekä monet niihin liittyvät edut käyvät selviksi edellisestä kuvauksesta, ja on selvää, että ligniinin saostusmenetelmään ja laitteeseen voidaan tehdä erilaisia modifikaatioita irtaantumatta tästä keksinnön suojapiiristä tai luopumattaisen tarjoamista aineellisista eduista; tässä kuvatun menetelmän ja laitteen koskiessa ainoastaan suositeltuja suoritusmuotoja. Tämän keksinnön menetelmä voidaan esimerkiksi vaihtoehtoisesti suorittaa lisäämällä happo ja vesi erikseen veteen liukenevaan orgaaniseen liuottimeen liuotetun ligniinin liuokseen laimennetun vesiliuoksen muodostamiseksi, jonka pH on alle 3, orgaanisen liuottimen pitoisuus alle 30% ja lämpötila alle 75°C, josta laimennetusta liuoksesta ligniini sitten saostuu tasajakoisena hienona kiintoaineena. Tällöin happo voidaan lisätä erikseen kuvan 1 paisuntasäiliöstä 11 saatavaan jäännösmustalipeään lisäämällä happo primaarisen liuottimen kerääjästä 3 tulevaan primaariseen liuottimeen ennen kuin primaarista liuotinta käytetään uuttolaitteessa 2 hakkeen keittoon mustalipeän muodostamiseksi (josta tulee, sen jälkeen kun etanoli on poistettu paisuntasäiliössä 11, jäännösmustalipeää). Tämän keksinnön menetelmä voidaan suorittaa myös muulla veteen liukenevalla orgaanisella liuottimella kuin alemmalla alifaattisella alkoholilla (suositeltavasti etanolilla), esim. asetonilla, glykolilla tai glyserolilla tai tällaisten liuottimien seoksella. Samaten tämä menetelmä voidaan suorittaa ligniinillä, joka on uutettu muista kasvikuitumateriaaleista, esim. bambusta, bagassista ja oljista, eikä siten ainostaan puusta saadulla.

Patenttivaatimukset:

1. Menetelmä ligniinin saostamiseksi ligniinin liuoksesta veteen sekoittuvassa orgaanisessa liuottimessa, **tunnettu**
5 siitä, että ligniiniä sisältävä liuos laimennetaan vedellä ja hapolla laimennetun vesiliuoksen muodostamiseksi, jonka pH on pienempi kuin 3, orgaanisen liuottimen pitoisuus pienempi kuin 30 tilavuus-% ja lämpötila pienempi kuin 75°C.
- 10 2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että ligniiniä sisältävänä liuoksena käytetään liuosta, joka on saatu saattamalla puu tai muu kasvikuutumateriaali kosketukseen orgaanisen liuottimen kanssa korotetussa lämpötilassa ja korotetussa paineessa selluloosamassan sekä ligniiniä ja orgaanista liuotinta sisältävän mustalipeän valmistamiseksi, ja sitten erottamalla massa mustalipeästä.
- 15 3. Patenttivaatimuksen 2 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että happoa ja vettä käytetään seoksessa, joka sisältää myös hemiselluloosia, muita sakkarideja, uutetta ja ligniiniä, jonka moolimassa on alle 400 g/mol.
- 20 4. Patenttivaatimuksen 3 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että hapon ja veden seoksena käytetään uudelleenkierrätettyä hapon vesiliuosta, joka on saatu laimentamalla mustalipeä hapon vesiliuoksella laimennetun mustalipeän muodostamiseksi, josta ligniini saostetaan, jolloin mustalipeä jää sakan yläpuolella olevaksi kerrokseksi, poistamalla orgaaninen liuotin mustalipeäkerroksesta jäännösmustalipeäpintanesteen valmistamiseksi ja sitten uudelleenkierrättämällä osa jäännösmustalipeäkerroksesta käytettäväksi hapon vesiliuoksena mustalipeän laimentamiseen.
35
5. Jonkin patenttivaatimuksista 1-4 mukainen menetelmä,

tunnettu siitä, että orgaanisena liuottimena käytetään 1-4 hiiliatomia alifaattista alempialkoholia.

5 6. Patenttivaatimuksen 5 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että muodostetaan laimennettu vesiliuos, jonka pH on pienempi kuin 2,5.

10 7. Patenttivaatimuksen 5 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että muodostetaan laimennettu vesiliuos, jonka lämpötila on pienempi kuin 60°C.

15 8. Patenttivaatimuksen 5 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että muodostetaan laimennettu vesiliuos, jonka alkoholipitoisuus on 10-25 tilavuus-%.

20 9. Patenttivaatimuksen 5 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että muodostetaan laimennettu vesiliuos, jonka pH on 1,5-2,5, lämpötila on 35-55°C ja alkoholipitoisuus 12-21 tilavuus-%.

25 10. Jonkin patenttivaatimuksista 1-9 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että laimentaminen suoritetaan sekoittamalla vesi ja happo hyvin ja nopeasti ligniinipitoisen liuoksen kanssa, jota vettä käytetään sen veden lisänä, joka sisältyy ligniinipitoiseen liuokseen ennen laimentamista.

30 11. Patenttivaatimuksen 4 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että muodostetaan mustalipeä, jonka lämpötila on 70-95°C, ja uudelleenkierrätetty hapon vesiliuos, jonka lämpötila on pienempi kuin 50°C.

35 12. Patenttivaatimuksen 4 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että muodostetaan mustalipeä, jonka lämpötila on 80-92°C, ja uudelleenkierrätetty hapon vesiliuos, jonka lämpötila on 25-40°C.

13. Laitteisto saostuneen ligniinijakeen talteenottamiseksi mustalipeäsivutuotteesta, joka on aikaansaatu suluttamalla puuta tai muuta kuituista kasvimateriaalia veteen sekoittuvalla orgaanisella liuottimella, **tunnettu** 5 siitä, että laitteistossa on laitteet (20) mustalipeän laimentamiseksi hapon vesiliuoksella ligniinin saostamiseksi näin laimennetusta mustalipeästä ja ligniinittömän sakan yläpuolella olevan nestekerroksen muodostamiseksi, sekä laitteet (13) saostuneen ligniinin erottamiseksi 10 nestekerroksesta.
14. Patenttivaatimuksen 13 mukainen laitteisto, **tunnettu** siitä, että siinä on laitteet (14,15) liuottimen poistamiseksi ligniinittömästä nestekerroksesta liuottimettoman ja ligniinittömän nestekerroksen muodostamiseksi. 15
15. Patenttivaatimuksen 14 mukainen laitteisto, **tunnettu** siitä, että siinä on laitteet liuottimettoman ja ligniinittömän nestekerroksen osan kierrättämiseksi laimennuslaitteisiin (20) vesipitoisena happona käytettäväksi. 20
16. Patenttivaatimuksen 13 mukainen laitteisto, **tunnettu** siitä, että siinä on laitteet (11), kuten paisutuslaitteet liuottimen osan poistamiseksi mustalipeästä ennen 25 mustalipeän laimentamista.
17. Patenttivaatimuksen 16 mukainen laitteisto, **tunnettu** siitä, että siinä on laitteet vahvan vesiliukoisen hapon lisäämiseksi liuottimettomaan ja ligniinittömään nesteeseen ennen sen kierrättämistä mustalipeän laimennukseen. 30
18. Patenttivaatimuksen 13 mukainen laitteisto, **tunnettu** siitä, että laitteet (20) mustalipeän ja vesipitoisen hapon sekoittamiseksi ovat tehosekoituslaitteita. 35
19. Patenttivaatimuksen 18 mukainen laitteisto, **tunnettu** siitä, että siinä on laitteet mustalipeän ja vesipitoisen

hapon seoksen jäähdyttämiseksi.

20. Patenttivaatimuksen 18 mukainen laitteisto, **tunnettu** siitä, että tehosekoituslaite on dispersiosekoitin.

5

21. Patenttivaatimuksen 18 mukainen laitteisto, **tunnettu** siitä, että siinä on virtaussekoituslaite vesipitoisen happoliuoksen ja mustalipeän sekoittamiseksi.

10

22. Patenttivaatimuksen 19 mukainen laitteisto, **tunnettu** siitä, että jäähdytyslaitteisto on järjestetty toimimaan sekoituksen yhteydessä.

15

Patenttkrav:

1. Förfarande för utfällning av lignin ur en ligninlösning i ett med vatten blandbart organiskt lösningsmedel, **kännetecknat** därav, att den lignin innehållande lösningen utspäds med vatten och syra för åstadkommande av en utspädd vattenlösning vars pH är under 3, halten av organiskt lösningsmedel under 30 vol.-% och temperaturen under 75 °C.

25

2. Förfarande enligt patentkravet 1, **kännetecknat** därav, att såsom lignin innehållande lösning används en lösning som erhållits genom att försätta trä eller annat växtfibrer-material i kontakt med ett organiskt lösningsmedel vid förhöjd temperatur och förhöjt tryck för framställning av cellulosamassa samt svartlut innehållande lignin och organiskt lösningsmedel, och genom att sedan frånskilja massan från svartluten.

30

3. Förfarande enligt patentkravet 2, **kännetecknat** därav, att syra och vatten används i en blandning, som innehål-

35

ler också hemicellulosa, andra sackarider, extrakt och lignin, vars molmassa är under 400 g/mol.

5 4. Förfarande enligt patentkravet 3, **kännetecknat** därav, att såsom blandning av syra och vatten används recirkulerad vattenlösning av syra, som erhållits genom att utspäda svartluten med en vattenlösning av syra för bildande av utspädd svartlut, varifrån lignin utfälls, varvid svartluten kvarstår såsom ett skikt ovanpå fällningen, 10 genom att avlägsna det organiska lösningsmedlet från svartlutskiktet för framställning av restsvartlutyvätska och sedan genom recirkulering av en del av restsvartlutskiktet för att användas såsom vattenlösning av syra för utspädning av svartluten.

15

5. Förfarande enligt något av patentkraven 1-4, **kännetecknat** därav, att såsom organiskt lösningsmedel används låg alifatisk alkohol med 1-4 kolatomer.

20

6. Förfarande enligt patentkravet 5, **kännetecknat** därav, att en utspädd vattenlösning med pH under 2,5 bildas.

25

7. Förfarande enligt patentkravet 5, **kännetecknat** därav, att en utspädd vattenlösning med en temperatur under 60 °C bildas.

30

8. Förfarande enligt patentkravet 5, **kännetecknat** därav, att en utspädd vattenlösning med en alkoholhalt på 10-25 vol.-% bildas.

35

9. Förfarande enligt patentkravet 5, **kännetecknat** därav, att en utspädd vattenlösning med pH 1,5-2,5, en temperatur på 35-55 °C och en alkoholhalt på 12-21 vol.-% bildas.

10. Förfarande enligt något av patentkraven 1-9, **kännetecknat** därav, att utspädningen utförs genom att blanda

vatten och syra väl och snabbt med den ligninhaltiga lösningen, vilket vatten används såsom tillskott till vattnet som ingår i den ligninhaltiga lösningen före utspädningen.

5

11. Förfarande enligt patentkravet 4, **kännetecknat** därav, att en svartlut, vars temperatur är 70-95 °C, och en recirkulerad vattenlösning av syra med en temperatur under 50 °C bildas.

10

12. Förfarande enligt patentkravet 4, **kännetecknat** därav, att en svartlut, vars temperatur är 80-92 °C, och en recirkulerad vattenlösning av syra med en temperatur på 25-40 °C.

15

13. Anläggning för tillvaratagande av en utfälld ligninfraktion från en svartlutbiprodukt, vilken åstadkoms genom att uppsluta trä eller annat växtfibernmaterial med ett med vatten blandbart organiskt lösningsmedel, **kännetecknad** därav, att anläggningen uppvisar anordningar (20) för utspädning av svartlut med en vattenlösning av syra för utfällning av lignin från den på så sätt utspädda svartluten och bildande av ett ligninfritt vätskeskikt ovanpå utfällningen, samt anordningar (13) för avskiljande av det utfällda ligninet från vätskeskiktet.

20

14. Anläggning enligt patentkravet 13, **kännetecknad** därav, att den uppvisar anordningar (14,15) för avskiljande lösningsmedlet från det ligninfria vätskeskiktet för bildande av ett lösningsmedelfritt och ligninfritt vätskeskikt.

30

15. Anläggning enligt patentkravet 14, **kännetecknad** därav, att den uppvisar anordningar för recirkulering av en del av det lösningsmedelfria och ligninfria vätskeskiktet till utspädningsanordningarna (20) för användning såsom vattenhaltiga syra.

35

16. Anläggning enligt patentkravet 13, **kännetecknad** därav, att den uppvisar anordningar (11), såsom expansionsanordningar för avlägsnande av en del av lösningsmedlet från svartluten före svartlutens utspädning.
5
17. Anläggning enligt patentkravet 16, **kännetecknad**, därav att den uppvisar anordningar för tillsättning av en stark vattenlöslig syra till den lösningsmedelfria och ligninfria vätskan före dess recirkulering till svartlutens utspädning.
10
18. Anläggning enligt patentkravet 13, **kännetecknad** därav, att anordningarna (20) för blandning av svartluten och den vattenhaltiga syran är effektiverade blandare.
15
19. Anläggning enligt patentkravet 18, **kännetecknad** därav, att den uppvisar anordningar för kylning av blandningen av svartluten och den vattenhaltiga syran.
20
20. Anläggning enligt patentkravet 18, **kännetecknad** därav, att den effektivierade blandaren är en dispergeringsblandare.
21. Anläggning enligt patentkravet 18, **kännetecknad** därav, att den uppvisar en strömningsblandare för blandning av den vattenhaltiga syralösningen och svartluten.
25
22. Anläggning enligt patentkravet 19, **kännetecknad** därav att kylningsanordningen är anordnad att fungera i samband med blandandet.
30

