

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
10. November 2011 (10.11.2011)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2011/138355 A2

- (51) **Internationale Patentklassifikation:** Nicht klassifiziert
- (21) **Internationales Aktenzeichen:** PCT/EP2011/057098
- (22) **Internationales Anmeldedatum:**
4. Mai 2011 (04.05.2011)
- (25) **Einreichungssprache:** Deutsch
- (26) **Veröffentlichungssprache:** Deutsch
- (30) **Angaben zur Priorität:**
10162259.5 7. Mai 2010 (07.05.2010) EP
- (71) **Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US):** BASF SE [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).
- (72) **Erfinder; und**
- (75) **Erfinder/Anmelder (nur für US):** PROCHAZKA, Roman [CZ/DE]; Meerwiesenstraße 54, 68163 Mannheim (DE). BITTERLICH, Stefan [DE/DE]; Von-Goethe-Str. 26b, 67246 Dirmstein (DE). DEUERLEIN, Stephan [DE/DE]; Bayernstr. 34, 67061 Ludwigshafen (DE). MACHHAMMER, Otto [AT/DE]; Schwarzwaldstr. 25, 68163 Mannheim (DE). KLINGLER, Dirk [DE/DE]; Meerfeldstr. 41, 68163 Mannheim (DE). PANTOUFLAS, Emmanouil [GR/DE]; G4, 10, 68159 Mannheim (DE).
- (74) **Anwalt:** REITSTÖTTER, KINZEBACH & PARTNER; Ludwigsplatz 4, 67059 Ludwigshafen (DE).
- (81) **Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart):** AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (81) **Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart):** ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

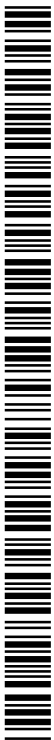
— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe g)

(54) **Title:** METHOD FOR PRODUCING PULP AND AT LEAST ONE ORGANIC LIQUID OR LIQUEFIABLE VALUABLE MATERIAL WITH EXHAUST GAS RECYCLING

(54) **Bezeichnung :** VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON ZELLSTOFF UND WENIGSTENS EINEM ORGANISCHEN FLÜSSIGEN ODER VERFLÜSSIGBAREN WERTSTOFF MIT ABGASRÜCKFÜHRUNG

(57) **Abstract:** The present invention relates to an integrated method for producing pulp and at least one organic liquid or liquefiable valuable material, in which a) a lignocellulosic starting material is prepared and subjected to disruption with an aqueous-alkaline treatment medium, b) from the disrupted material a cellulose-enriched fraction and a cellulose-depleted black liquor are isolated, c) the black liquor is subjected to a treatment with at least one organic liquid or liquefiable valuable material and at least one exhaust gas stream being obtained, d) at least one of the exhaust gas streams of step c) is recirculated to the method for producing pulp and utilized.

(57) **Zusammenfassung:** Die vorliegende Erfindung betrifft ein integriertes Verfahren zur Herstellung von Zellstoff und wenigstens einem organischen flüssigen oder verflüssigbaren Wertstoff, bei dem man a) ein lignocellulosehaltiges Ausgangsmaterial bereitstellt und einem Aufschluss mit einem wässrig-alkalischen Behandlungsmedium unterzieht, b) aus dem aufgeschlossenen Material eine an Cellulose angereicherte Fraktion und eine an Cellulose abgereicherte Schwarzlauge isoliert, c) die Schwarzlauge einer Behandlung unter Erhalt wenigstens eines organischen flüssigen oder verflüssigbaren Wertstoffs und wenigstens eines Abgasstroms unterzieht, d) wenigstens einen der Abgasströme aus Schritt c) in das Verfahren zur Herstellung von Zellstoff zurückführt und verwertet.



WO 2011/138355 A2

Verfahren zur Herstellung von Zellstoff und wenigstens einem organischen flüssigen oder verflüssigbaren Wertstoff mit Abgasrückführung

Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Zellstoff und wenigstens einem organischen flüssigen oder verflüssigbaren Wertstoff, wobei ein bei der Herstellung des Wertstoffs gewonnener Abgasstrom in das Zellstoffverfahren zurückgeführt und in diesem verwertet wird.

10

Die von der Natur ständig produzierten großen Mengen an Biomasse werden bisher nur zu einem geringen Teil als nachwachsender Rohstoff zur stofflichen Nutzung oder zur Energiegewinnung verwendet. Zur Schonung der Rohstoffressourcen werden Verfahren benötigt, die den Ersatz fossiler Rohstoffe durch Biomasse-Ausgangsmaterialien ermöglichen. Dabei wird zur Erzielung einer hohen Effizienz eine möglichst vollständige Nutzung des einmal bereitgestellten Biomassematerials angestrebt.

15

Cellulose ist mit einem Anteil von etwa 700 Milliarden Tonnen am geschätzten Biomassevorrat von 1,5 Billionen Tonnen auf der Erde der wichtigste Vertreter in der Gruppe der organischen Biopolymere und ein sehr vielseitig verwendeter Rohstoff. In der als Rohstoffquelle verfügbaren Biomasse kommt Cellulose jedoch kaum in reiner bzw. ausreichend angereicherter Form vor, sondern im Wesentlichen als Bestandteil von Lignocellulose. Beim chemischen Aufschluss von Lignocellulose resultiert eine als Zellstoff bezeichnete Masse, die vorwiegend aus Cellulose besteht. Zellstoff ist die Grundlage zur Herstellung von holzfreiem Papier, das die Eigenschaft besitzt, nicht zu vergilben. Der Zellstoff für Papier wird überwiegend aus geschnitzeltem Holz (Hack-

20

25

Es gibt zwei Hauptarten der Zellstoffverfahren, welche auf dem Markt dominierend sind: das saure Sulfit- (nach Mitscherlich) und das alkalische Sulfat-Verfahren. Heutzutage findet weltweit hauptsächlich das Sulfat-Verfahren, welches auch Kraft-Verfahren genannt wird, Verwendung. Es ist nach dem bei der Rückgewinnung der Aufschlusschemikalien als "Make-up-Chemikalie" zugesetzten Na_2SO_4 benannt, die eigentlich aktiven Substanzen sind Natronlauge und Natriumsulfid.

30

35

Es besteht weiterhin Bedarf an einem Verfahren zur Zellstoffherstellung, bei dem das in dem lignocellulosehaltigen Ausgangsmaterial enthaltene Lignin auf effiziente Weise einer hochwertigen Verwendung zugeführt wird. Bezüglich der Stoffkreisläufe der eingesetzten Prozesschemikalien und Lösungsmittel soll die Ligningewinnung und Wei-

terverarbeitung möglichst gut in das Verfahren zur Zellstoffherstellung integriert werden.

5 Es ist bekannt, aromatische Verbindungen mit geringem Molekulargewicht und speziell phenolische Verbindungen aus ligninhaltigen Ausgangsmaterialien herzustellen. Solche aromatische Verbindungen mit geringem Molekulargewicht und speziell phenolische Verbindungen haben breite Verwendung als Zwischen- und Wertprodukte gefunden. Sie dienen z. B. als Precursor für diverse Harze, oberflächenaktive Verbindungen, Spezialchemikalien, etc. Es besteht jedoch weiterhin Bedarf an einem einfachen, kostengünstigen Verfahren, welches die Bereitstellung einer Vielzahl verschiedener Aromatenprodukte für diverse Einsatzbereiche ermöglicht. Dabei ist es vorteilhaft, wenn neben den angestrebten Aromatenprodukten weitere Wertstoffe gewonnen und möglichst in dem Verfahren zur Aromatenherstellung oder einem damit gekoppelten Verfahren, z. B. einem Verfahren zur Zellstoffherstellung, wieder eingesetzt werden können.

10
15

Es ist bekannt, Ströme aus verschiedenen Aufschlussverfahren von Lignin oder Lignocellulose enthaltenden Stoffen einer Nachbehandlung zur Gewinnung von Wertstoffen zu unterziehen.

20

Die WO 2006/031175 beschreibt ein Verfahren zur Isolierung von Lignin aus einer Schwarzlauge, bei dem man diese ansäuert und entwässert, um das Lignin auszufällen.

25 Die US 2,057,117 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Vanillin, bei dem man ein Ausgangsmaterial, ausgewählt unter Lignocellulose, einem rohen Lignin-Extrakt und Ligninsulfonsäure, mit einer wässrigen Alkalimetallhydroxidlösung unter erhöhtem Druck erhitzt und das erhaltene Reaktionsgemisch mit Schwefelsäure versetzt, um organische Bestandteile auszufällen und das Vanillin in eine lösliche Form zu überführen.

30

In der WO 99/10450 wird ein Verfahren zur Umwandlung von Lignin in einen Kohlenwasserstoff-Kraftstoff beschrieben. Dabei wird Lignin einer basenkatalysierten Depolymerisation und anschließend einem Hydroprocessing unterzogen. Dieses Hydroprocessing umfasst eine Hydrodeoxygenierung und ein mildes Hydrocracking. Letzteres wird unter Bedingungen durchgeführt, bei denen eine teilweise Hydrierung der aromatischen Ringe erfolgt.

35

WO 2008/027699 A2 beschreibt ein Verfahren, bei dem aus einer Pyrolyse von Biomasse stammendes Lignin nach Abtrennung von wasserlöslichen Bestandteilen decarboxyliert und hydrodeoxygeniert wird und die organischen Produkte aus diesem Prozessschritt anschließend einem Hydrocracking unterzogen werden.

5

Die WO 2010/026244 beschreibt ein integriertes Verfahren zur Herstellung von Zellstoff und von wenigstens einem niedermolekularen Wertstoff, bei dem man

- a) ein lignocellulosehaltiges Ausgangsmaterial bereitstellt und einem Aufschluss mit einem Behandlungsmedium unterzieht,
- 10 b) aus dem aufgeschlossenen Material eine an Cellulose angereicherte Fraktion und wenigstens eine an Cellulose abgereicherte Fraktion isoliert, wobei die an Cellulose abgereicherte Fraktion zumindest einen Teil des Behandlungsmediums aus Schritt a) umfasst,
- c) die an Cellulose abgereicherte Fraktion einer Behandlung unter Erhalt wenigstens eines niedermolekularen Wertstoffs unterzieht, und
- 15 d) aus dem in Schritt c) erhaltenen Behandlungsprodukt den Wertstoff/die Wertstoffe isoliert.

In einer Ausführung des Verfahrens wird aus dem aufgeschlossenen Material eine an Cellulose angereicherte Fraktion und eine an Lignin angereicherte Fraktion isoliert, die an Lignin angereicherte Fraktion einer Depolymerisation unterzogen und aus dem Depolymerisationsprodukt eine Aromatenzusammensetzung isoliert.

Die WO 2009/108601 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung eines Ausgangsmaterials für Bioraffinerieverfahren zur Herstellung eines Biokraftstoffs aus einem ligninhaltigen Ausgangsmaterial. Dabei wird Lignin aus einer Schwarzlauge des Pulping-Prozesses oder auch die Schwarzlauge selbst einer Hydroprozessierung in Gegenwart eines wasserstoffhaltigen Gases und eines Katalysators auf einem amorphen oder kristallinen oxidischen Träger unterzogen. Konkret wird ein heterogener Molybdänsulfid-Katalysator eingesetzt. Beim Einsatz von Schwarzlauge kann die Hydroprozessierung auch zweistufig erfolgen. Das Verfahren kann entweder an einem Raffinerie-

25
30

Standort durchgeführt werden, zu dem Lignin oder Schwarzlauge transportiert wird oder direkt am Standort einer Papiermühle. Das sich an die Hydroprozessierung anschließende Bioraffinerieverfahren ist nicht näher beschrieben.

35 Die WO 2009/108599 hat einen zur WO 2009/108601 vergleichbaren Offenbarungsgehalt mit dem Fokus auf der Papierherstellung.

M. Stöcker beschreibt in der Angew. Chem. 2008, 120, 9340 - 9351, die katalytische Umwandlung lignocellulosereicher Biomasse zur Gewinnung von BTL (biomass-to-

liquid)-Kraftstoffen in Bioraffinerien. Dabei sind schematisch auch der Einsatz eines aus der Biomasse erhaltenen Ligninmaterials in einer Pyrolyse zu Bioöl und eine weitere Aufarbeitung zu Phenolharzen, Synthesegas, etc. wiedergegeben.

- 5 Die US 2009/0227823 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von wenigstens einem flüssigen Kohlenwasserstoffprodukt aus einem festen Kohlenwasserstoffausgangsmaterial (z. B. einem Lignocellulosematerial), bei dem man das Ausgangsmaterial einer katalytischen Pyrolyse unterzieht und die Pyrolyseprodukte einer katalysierten Folgeumsetzung unter Erhalt flüssiger Produkte unterzieht.

10

G. W. Huber et al. beschreiben in Chem. Rev. 2006, 106, 4044 - 4098, die Synthese von Kraftstoffen aus Biomasse. Danach können Lignocellulosematerialien prinzipiell auf drei Routen in flüssige Kraftstoffe überführt werden, die sich in ihrem Primärschritt unterscheiden: Vergasung zu Synthesegas, Pyrolyse zu Bioöl, Hydrolyse unter Gewinnung von Zuckern und Lignin. Die in der Pyrolyse erhaltenen Bioöle können anschließend einer Hydrodeoxygenierung in Gegenwart von Wasserstoff oder einem steam reforming unterzogen werden.

15

Überraschenderweise wurde gefunden, dass sich in den Kraft-Prozess (Sulfat-Prozess) zur Zellstoffherstellung die Herstellung von weiteren organischen flüssigen oder verflüssigbaren Wertstoffen aus der anfallenden Schwarzlauge vorteilhaft integrieren lässt. Bei der Herstellung der weiteren Wertstoffe lässt sich zudem ein Abgasstrom gewinnen, der seinerseits wieder in das Verfahren zur Herstellung von Zellstoff zurückgeführt und in diesem verwertet werden kann.

25

Gegenstand der Erfindung ist ein integriertes Verfahren zur Herstellung von Zellstoff und wenigstens eines organischen flüssigen oder verflüssigbaren Wertstoffs, bei dem man

- 30 a) ein lignocellulosehaltiges Ausgangsmaterial bereitstellt und einem Aufschluss mit einem wässrig-alkalischen Behandlungsmedium unterzieht,
- b) aus dem aufgeschlossenen Material eine an Cellulose angereicherte Fraktion und eine an Cellulose abgereicherte Schwarzlauge isoliert, die zumindest einen
- 35 Teil des Behandlungsmediums aus Schritt a) umfasst,
- c) die Schwarzlauge einer Behandlung unter Erhalt wenigstens eines organischen flüssigen oder verflüssigbaren Wertstoffs und wenigstens eines Abgasstroms unterzieht,

d) wenigstens einen der in Schritt c) erhaltenen Abgasströme in das Verfahren zur Herstellung von Zellstoff zurückführt und verwertet.

5 Unter einem organischen flüssigen oder verflüssigbaren Wertstoff wird eine organische Verbindung oder eine Zusammensetzung aus wenigstens zwei organischen Verbindungen verstanden, die unter Normalbedingungen (0 °C, 1013 mbar) flüssig vorliegen oder unzersetzt verflüssigbar sind. Verflüssigung bezeichnet dabei den Übergang vom festen in den flüssigen Aggregatzustand im Sinne von Schmelzen und nicht Solubilisierung unter Zugabe eines Lösungsmittels.

Der organische flüssige oder verflüssigbare Wertstoff ist z. B. ausgewählt unter nicht funktionalisierten und funktionalisierten aliphatischen, cycloaliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen. Dazu zählen speziell Alkane (wie Pentan, Hexan, etc.),
15 Alkene, Alkadiene, Alkanole (wie Methanol, Ethanol, etc.), aliphatische Aldehyde (wie Acetaldehyd, etc.), Cyloalkane, Cycloalkene, Cycloalkadiene, Cycloalkanole, Cycloalkadienole, Cycloalkanpolyole mit mehr als zwei OH-Gruppen und nicht funktionalisierte und funktionalisierte aromatische Kohlenwasserstoffe.

20 Der organische flüssige oder verflüssigbare Wertstoff ist bevorzugt ausgewählt unter nicht funktionalisierten und funktionalisierten aromatischen Kohlenwasserstoffen. Funktionalisierte aromatische Kohlenwasserstoffe weisen vorzugsweise wenigstens einen Substituenten auf, der ausgewählt ist unter C₁-C₄-Alkyl, OH, C₁-C₄-Alkoxy, Formyl, C₁-C₄-Acyl und Kombinationen davon. Der organische flüssige oder verflüssigbare
25 Wertstoff ist insbesondere ausgewählt unter Benzol, alkylierten Benzolen (z. B. Toluol und Xylole), höher kondensierten aromatischen Kohlenwasserstoffen, mono-, di- und polyalkylierten höher kondensierten Aromaten, Phenol, mono-, di-, und polyalkylierten Phenolen, höher kondensierten Aromaten mit einer, zwei oder mehr als zwei OH-Gruppen, mono-, di- oder höher alkylierten, höher kondensierten Aromaten mit einer,
30 zwei oder mehr als zwei OH-Gruppen, alkoxylierte, Derivate der zuvor genannten aromatischen Alkohole und Mischungen davon.

In einer speziellen Ausführung handelt es sich bei dem erfindungsgemäß hergestellten organischen flüssigen oder verflüssigbaren Wertstoff um eine Aromatenzusammensetzung mit hohem Gehalt an einkernigen, gering oder nicht alkylierten Aromaten. Unter
35 einer Aromatenzusammensetzung mit hohem Gehalt an einkernigen, gering oder nicht alkylierten Aromaten wird eine Zusammensetzung verstanden, die, bezogen auf ihr Gesamtgewicht, wenigstens 50 Gew.-% an einkernigen Aromaten enthält. Der Gehalt

an nicht alkylierten und monoalkylierten Aromaten beträgt, bezogen auf ihr Gesamtgewicht, wenigstens 50 Gew.-%.

5 Der erfindungsgemäß hergestellte organische flüssige oder verflüssigbare Wertstoff enthält vorzugsweise wenigstens 70 Gew.-%, besonders bevorzugt wenigstens 80 Gew.-%, insbesondere wenigstens 90 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge an einkernigen Aromaten.

10 Unter "Schwarzlauge" wird im Rahmen der Erfindung eine an Cellulose abgereicherte Fraktion aus dem wässrig-alkalischen Aufschluss eines lignocellulosehaltigen Ausgangsmaterials nach dem Kraft-Prozess (Sulfat-Prozess) zur Zellstoffherstellung verstanden.

15 Bei der in Schritt c) eingesetzten "Schwarzlauge" kann es sich auch um ein ligninhaltiges Material handeln, bei dem von der in Schritt b) isolierten Schwarzlauge vor der weiteren Behandlung in Schritt c) zumindest ein Teil der von Lignin verschiedenen Verbindungen entfernt wird. Die aus der Schwarzlauge durch Entfernen zumindest eines Teils der von Lignin verschiedenen Verbindungen erhaltene Fraktion wird im Folgenden auch als "ligninangereicherte Fraktion" bezeichnet. Geeignete ligninhaltige
20 Materialien für den Einsatz in Schritt c) sind reines Lignin und ligninhaltige Zusammensetzungen aus einer Schwarzlauge. Dabei ist der Ligningehalt in weiten Bereichen unkritisch, lediglich bei zu geringen Ligningehalten lässt sich das Verfahren nicht mehr wirtschaftlich betreiben.

25 Unter "Pyrolyse" wird im Rahmen der Erfindung eine thermische Behandlung der Schwarzlauge oder einer aus der Schwarzlauge erhaltenen ligninangereicherten Fraktion verstanden, wobei molekularer Sauerstoff nicht oder nur in geringer Menge zugeführt wird. Unter geringer Menge ist dabei eine Menge zu verstehen, die deutlich geringer ist als die Menge, die für eine vollständige Oxidation des in dem zur Pyrolyse eingesetzten Material enthaltenen Kohlenstoffs zu CO₂ notwendig ist. Bevorzugt liegt die
30 in der Pyrolyse zugeführte Menge an molekularem Sauerstoff um mindestens 50 Mol-%, besonders bevorzugt um mindestens 75 Mol-%, insbesondere um mindestens 90 Mol-% unterhalb der Menge, die für eine vollständige Oxidation des in dem zur Pyrolyse eingesetzten Material enthaltenen Kohlenstoffs zu CO₂ notwendig ist. Die Pyrolyse erfolgt im Allgemeinen endotherm.
35

Im Rahmen der Erfindung bezeichnet "Dealkylierung" eine Umsetzung der in einer Aromatenzusammensetzung enthaltenen substituierten und/oder mehrkernigen aromatischen Verbindungen in Gegenwart von Wasserstoff und/oder Wasserdampf, wobei

diese zumindest teilweise so umgewandelt werden, dass Substituenten durch Wasserstoff ersetzt werden und/oder mehrere aromatische Kerne enthaltende Verbindungen zu Verbindungen mit geringerer Anzahl von Kernen gespalten werden. Die durch Wasserstoff ersetzten Substituenten sind dabei ausgewählt unter Alkylgruppen, Hydroxygruppen, Alkoxygruppen, Aryloxygruppen, etc. Im Rahmen der Erfindung umfasst die Bezeichnung "Dealkylierung" auch davon verschiedene Reaktionen, die mit einem Molekulargewichtsabbau verbunden sind, wie Dehydroxylierung, Dealkoxylierung, Aromatenspaltung. Aromatenspaltung bezeichnet dabei eine Reaktion, bei der im Wesentlichen die Anzahl der aromatischen Kerne pro Molekül reduziert wird, ohne dass die aromatischen Kerne selbst zerstört werden.

Der Begriff "Abgasstrom" bezeichnet im Rahmen der Erfindung Gasströme verschiedener Zusammensetzung, wie sie bei der Behandlung der Schwarzlauge zur Herstellung des organischen flüssigen oder verflüssigbaren Wertstoffs anfallen.

"Normalbedingungen" sind im Rahmen der Erfindung 0 °C und 1013 mbar (Nach DIN 1343).

In einer ersten Ausführungsform wird die Schwarzlauge oder eine aus der Schwarzlauge erhältliche ligninangereicherte Fraktion zum Aufschluss einer Pyrolyse unterzogen. Dabei resultieren in der Regel organische Komponenten, die unter den Pyrolysebedingungen nicht verdampfbar sind. Diese verbleiben z. B. im Katalysatorbett oder befinden sich auf dem inerten körnigen Zuschlagsstoff eines Wirbelschichtreaktors. Bei der Verbrennung dieser nicht verdampfbar Komponenten resultiert ein Abbrandgas, das sich zur Rückführung als Abgasstrom eignet. In dieser ersten Ausführungsform enthält der Abgasstrom wenigstens eine der folgenden Komponenten CO₂, CO, H₂O, O₂, SO₂ und Mischungen davon.

In einer zweiten Ausführungsform wird die Schwarzlauge oder eine aus der Schwarzlauge erhältliche ligninangereicherte Fraktion zum Aufschluss einer Pyrolyse unterzogen. Die dabei entstehenden Aufschlussprodukte werden einem Trennschritt, wie z. B. Kondensation oder Absorption, unterzogen. Dabei kann eine unter den Verfahrensbedingungen gasförmige, an organischen flüssigen oder verflüssigbaren Wertstoffen angereicherte Fraktion resultieren, die sich zur Rückführung als Abgasstrom eignet. In einer alternativen Ausführung kann auch eine flüssige oder feste Fraktion als Abstrom resultieren, der sich zur Rückführung in das Verfahren zur Herstellung von Zellstoff wie ein Abgasstrom eignet. Eine flüssige oder feste Fraktion kann z.B. dann anfallen, wenn die (ursprünglich gasförmigen) Aufschlussprodukte einer zusätzlichen Auftrennung in mindestens zwei Fraktionen unterzogen werden, in der der Abstoff in flüs-

siger oder fester Form anfällt. Ein solcher Abstoffstrom stellt dann einen Abgasstrom im Sinne der Erfindung dar. (Alle ursprünglich im Verfahren gasförmig anfallenden Ströme können Abgasströme im Sinne der Erfindung sein).

5 In einer dritten Ausführungsform wird die Schwarzlauge oder eine aus der Schwarzlauge erhaltene ligninangereicherte Fraktion einem Aufschluss unterzogen, wobei ein Aufschlussprodukt erhalten wird, welches nachfolgend abgetrennt und einer Dealkylierung unterzogen wird. Das Dealkylierungsprodukt wird einer Auftrennung unterzogen, wobei wenigstens ein organischer flüssiger oder verflüssigbarer Wertstoff und wenigstens ein an leichter als der organische Wertstoff flüchtigen Komponenten angereicherter Strom erhalten wird. Der an leichter als der organische Wertstoff flüchtigen Komponenten angereicherte Strom eignet sich als Abgasstrom. In dieser dritten Ausführungsform enthält der Abgasstrom H₂, H₂O, CO, CO₂, leichtflüchtige organische Komponenten, wie Methan, H₂S, etc.

15 In einer vierten Ausführungsform wird die Schwarzlauge oder eine aus der Schwarzlauge erhaltene ligninangereicherte Fraktion einem Aufschluss unterzogen, wobei ein Aufschlussprodukt erhalten wird und anschließend das erhaltene aufgeschlossene Material einer Dealkylierung unterzogen wird. Das Dealkylierungsprodukt wird einer Auftrennung unterzogen, wobei ein an einkernigen, gering oder nicht alkylierten Aromaten angereicherter Strom E1) und ein an gering oder nicht dealkylierten Aromaten angereicherter Strom E2) erhalten werden. Der an gering oder nicht dealkylierten Aromaten angereicherte Strom E2) eignet sich als Abgasstrom. In dieser Ausführungsform enthält der Abgasstrom eine oder mehrere Komponenten, die ausgewählt sind unter 20 mono-, di-, und polyalkylierten Phenolen; Alkoxyphenolen, wie Methoxyphenolen; polyalkylierten Benzolen; Verbindungen, die zwei oder mehr aromatische Ringe enthalten und Mischungen davon. Diese Komponenten werden im Folgenden als "gering oder nicht dealkylierte Aromaten" bezeichnet. Der Strom E2) kann einer weiteren Auftrennung unter Erhalt einer Fraktion unterzogen werden, die an Verbindungen angereichert ist, die sich unter den Verfahrensbedingungen im Wesentlichen nicht dealkylieren lassen.

In einer fünften Ausführungsform weist der Abgasstrom die Zusammensetzung von Synthesegas auf. Der Begriff Synthesegas wird nachfolgend erläutert.

35

In einer speziellen Ausführung enthält der Abgasstrom wenigstens eine Schwefelverbindung, insbesondere H₂S.

Der Begriff "Synthesegas" bezeichnet im Rahmen der Erfindung ein Kohlenmonoxid und Wasserstoff enthaltendes Gasgemisch. Dieses Gasgemisch kann zusätzlich weitere Gase enthalten, wie CO₂, CH₄, etc. Vorteilhafterweise ermöglicht das erfindungsgemäße Verfahren die Herstellung von Synthesegas mit hohem Gehalt an Kohlenmonoxid und Wasserstoff.

Aufschluss nach dem Kraft-Prozess (Schritt a))

Erfindungsgemäß wird in Schritt a) des Verfahrens ein lignocellulosehaltiges Ausgangsmaterial (Lignocellulosematerial) bereitgestellt und einem Aufschluss nach dem Kraft-Prozess (Sulfat-Prozess) unterzogen. Durch den Aufschluss wird eine zumindest teilweise Auftrennung des lignocellulosehaltigen Ausgangsmaterials in Cellulose und Cellulose-Begleitstoffe ermöglicht. Zu den Cellulose-Begleitstoffen zählen dabei Lignin, Hemicellulosen, Silicate, extrahierbare niedermolekulare organische Verbindungen (so genannte Extraktstoffe, wie Terpene, Harze, Fette), Polymere, wie Proteine, Nucleinsäuren und Pflanzengummi (so genanntes Exsudat), etc. Diese Cellulosebegleitstoffe sind in der Regel Bestandteile der in Schritt b) isolierten Schwarzlauge.

Lignin ist ein Biopolymer, dessen Grundeinheit im Wesentlichen Phenylpropan ist, welches, je nach der natürlichen Quelle, mit einer oder mehreren Methoxygruppen an den Phenylringen und mit einer Hydroxygruppe an den Propyleinheiten substituiert sein kann. Daher sind typische Struktureinheiten des Lignins p-Hydroxyphenylpropan, Guaiacylpropan und Syringylpropan, die durch Etherbindungen und Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen miteinander verbunden sind.

Die in Schritt a) einsetzbaren Lignocellulosematerialien sind z. B. aus Holz- und Pflanzenfasern als Ausgangsstoff erhältlich ist. Bevorzugte Lignocellulosematerialien sind solche aus Holz und Rückständen der Holzverarbeitenden Industrie. Dazu zählen z. B. die verschiedenen Holzarten, d. h. Laubhölzer, wie Ahorn, Birke, Birnbaum, Eiche, Erle, Esche, Eukalyptus, Hainbuche, Kirschbaum, Linde, Nussbaum, Pappel, Weide, etc. und Nadelhölzer, wie Douglasie, Fichte, Eibe, Hemlock, Kiefer, Lärche Tanne, Zeder, etc. Holz lässt sich nicht nur in Laub- und Nadelhölzer unterscheiden, sondern auch in so genannte "Harthölzer" und "Weichhölzer", was nicht mit den Begriffen Laub- bzw. Nadelhölzer synonym ist. Weichholz bezeichnet im Unterschied zu Hartholz leichteres Holz (d. h. Hölzer mit einer Darrdichte unter 0,55 g/cm³, beispielsweise Weiden, Pappeln, Linden und fast alle Nadelhölzer). Für den Einsatz in dem erfindungsgemäßen Verfahren eignen sich prinzipiell alle Hart- und alle Weichhölzer. Das in dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzte Holz kann auch in konfektionierter Form, z. B. in Form von Pellets, vorliegen. Geeignete Rückstände bei der Holzverarbeitenden Indust-

- rie sind neben Holzabfällen auch Sägespäne, Parkettschleifstaub, etc. Geeignete Lignocellulosematerialien sind weiterhin Naturfaserstoffe, wie Flachs, Hanf, Sisal, Jute, Stroh, Kokosfasern, Switchgrass (*Panicum virgatum*) und andere Naturfasern. Geeignete Lignocellulosematerialien fallen auch als Rückstand in der Landwirtschaft an, z. B. bei der Ernte von Getreide (Weizenstroh, Maisstroh, etc.), Mais, Zuckerrohr (Bagasse), etc. Geeignete Lignocellulosematerialien fallen auch als Rückstand in der Forstwirtschaft an, z. B. in Form von Ästen, Rinden, Holzchips, etc. Eine gute Quelle für Lignocellulosematerialien sind auch Kurzumtriebsplantagen (short rotation crops), die eine hohe Biomasseproduktion auf relativ kleiner Fläche ermöglichen.
- 10 Erfindungsgemäß wird in Schritt a) ein lignocellulosehaltiges Material einem Aufschluss in einem wässrig-alkalischen Behandlungsmedium nach dem Kraft-Prozess (Sulfat-Prozess) unterzogen.
- 15 Es kann vorteilhaft sein, das lignocellulosehaltige Ausgangsmaterial vor dem Aufschluss wenigstens einem Vorbehandlungsschritt zu unterziehen. Dazu zählt z. B. eine mechanische Zerkleinerung des cellulosehaltigen Ausgangsmaterials, z. B. durch Schreddern (Häckseln) und/oder Mahlen. Aufgrund ihrer Stoffeigenschaften werden faserhaltige Materialien vorzugsweise nicht einer Druck-Schub-Zerkleinerung, sondern einer Prallzerkleinerung unterzogen. Geeignete Mahlvorrichtungen sind Hammermühlen, nach dem Prinzip der Strahlmahlung arbeitende Mahlvorrichtungen und Schlagradmühlen. Letztere eignen sich speziell für hohe Durchsätze.
- 20 Es kann vorteilhaft sein, das lignocellulosehaltige Ausgangsmaterial vor dem Aufschluss mit dem wässrig-alkalischen Behandlungsmedium mit Mineralsäure und/oder Wasserdampf zu behandeln. Geeignete Mineralsäuren sind z. B. Salzsäure und insbesondere Schwefelsäure. Die Behandlung mit Wasserdampf erfolgt vorzugsweise bei einer Temperatur im Bereich von etwa 110 bis 300 °C, besonders bevorzugt 120 bis 250 °C. Durch eine Behandlung des lignocellulosehaltigen Ausgangsmaterials mit Mineralsäure und/oder Wasserdampf vor dem Aufschluss mit einem wässrig-alkalischen Behandlungsmedium wird eine zumindest teilweise Hydrolyse der in dem Lignocellulosematerial enthaltenen Hemicellulosen bewirkt. Bei Nadelhölzern gehen bei der Vorhydrolyse in der Regel 10 bis 15 Gew.-% des Lignocellulosematerials, bezogen auf das Gesamtgewicht, in Lösung. Bei Laubhölzern gehen bei der Vorhydrolyse in der Regel
- 30 15 bis 20 Gew.-% des Lignocellulosematerials, bezogen auf das Gesamtgewicht, in Lösung.
- 35

Der Aufschluss in Schritt a) erfolgt nach dem Kraft-Verfahren (Sulfat-Verfahren). Das in Schritt a) eingesetzte Behandlungsmedium enthält dann als Hauptkomponenten wenigstens eine Base und wenigstens ein Alkalimetallsulfid in einem wässrigen Medium.

- 5 Geeignete Basen, sind Alkali- und Erdalkalimetallhydroxide, z. B. Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Calciumhydroxid oder Magnesiumhydroxid, Alkali- und Erdalkalimetallhydrogencarbonate, z. B. Natriumhydrogencarbonat, Kaliumhydrogencarbonat, Calciumhydrogencarbonat oder Magnesiumhydrogencarbonat, Alkali- und Erdalkalimetallcarbonate, z. B. Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Calciumcarbonat oder Magnesiumcarbonat, Erdalkalimetalloxide, wie Calciumoxid oder Magnesiumoxid, und Gemische davon. Bevorzugte Basen sind Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid und Gemische davon. Besonders bevorzugt als Base ist Natriumhydroxid.

- 15 Bevorzugt enthält das in Schritt a) eingesetzte Behandlungsmedium NaOH und wenigstens eine schwefelhaltige Verbindung, vorzugsweise Na₂S und/oder NaHS, in einem wässrigen Medium.

- 20 In einer speziellen Ausführungsform enthält das in Schritt a) eingesetzte Behandlungsmedium NaOH, Na₂S und/oder NaHS, Na₂CO₃ und Na₂SO₄ in einem wässrigen Medium.

- 25 Vorzugsweise erfolgt der Aufschluss des lignocellulosehaltigen Ausgangsmaterials mit wenigstens einem wässrig-alkalischen Behandlungsmedium in Schritt a) bei einer Temperatur in einem Bereich von 50 bis 300 °C, besonders bevorzugt von 70 bis 250 °C.

- 30 In einer speziellen Ausführung wird die Temperatur im Verlauf des Aufschlusses in Schritt a) sukzessive oder kontinuierlich erhöht, bis die gewünschte Endtemperatur erreicht ist. Dazu kann z. B. der Aufschluss in einer ersten Stufe bei einer Temperatur im Bereich von etwa 50 bis 130 °C und in einer zweiten Stufe in einem Bereich von etwa 130 bis 250 °C erfolgen. Die Dauer der ersten Stufe beträgt dabei z. B. 5 bis 50 %, bezogen auf die gesamte Aufschlussdauer. Die Erwärmung erfolgt mit dazu üblichen Vorrichtungen, z. B. durch Wärmetauscher, Wärmebäder, Gasbrenner, etc. Möglich ist auch der Einsatz von in anderen Bereichen des erfindungsgemäßen Verfahrens gewonnener Wärme, z. B. aus der Verbrennung des bei der Herstellung des organischen flüssigen oder verflüssigbaren Wertstoffs anfallenden Abgasstroms.

Der Druck beim Aufschluss in Schritt a) liegt im Allgemeinen in einem Bereich von 0,1 bar bis 100 bar, vorzugsweise 1 bar bis 10 bar. In einer speziellen Ausführung wird bei Umgebungsdruck gearbeitet.

- 5 Die Dauer des Aufschlusses in Schritt a) beträgt im Allgemeinen 0,5 Minuten bis 7 Tage, vorzugsweise 5 Minuten bis 96 Stunden.

Der Aufschluss in Schritt a) kann einstufig oder mehrstufig erfolgen. Im einfachsten Fall erfolgt der Aufschluss in Schritt a) einstufig. In einer geeigneten Ausgestaltung eines
10 zweistufigen Aufschlusses kann z. B. eine nachfolgende Stufe eine erhöhte Temperatur und/oder einen erhöhten Druck aufweisen als die vorhergehende Stufe. Bei einem mehrstufigen Aufschluss kann das aufgeschlossene Material aus nur einer der Stufen oder aus mehreren Stufen für die Weiterverarbeitung in Schritt b) eingesetzt werden. Bedingung dafür ist jedoch, dass es sich bei dem zur Weiterverarbeitung in Schritt b)
15 eingesetzten Material um eine an Schwarzlauge handelt.

Das in Schritt a) eingesetzte Behandlungsmedium ist befähigt, unter den im Folgenden näher angegebenen Aufschlussbedingungen zumindest einen Teil der Cellulose-
Begleitstoffe des lignocellulosehaltigen Ausgangsmaterials zu solubilisieren. Dabei
20 erfolgt speziell eine zumindest teilweise, vorzugsweise im Wesentlichen vollständige, Solubilisierung des in dem lignocellulosehaltigen Ausgangsmaterial enthaltenen Lignins. Darunter wird verstanden, dass vorzugsweise wenigstens 50 Gew.-%, besonders bevorzugt wenigstens 75 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des in dem lignocellulosehaltigen Ausgangsmaterial enthaltenen Lignins, solubilisiert werden. Die in
25 dem lignocellulosehaltigen Ausgangsmaterial enthaltene Cellulose wird in dem Behandlungsmedium nicht oder nur zu einem geringen Anteil solubilisiert. Darunter wird verstanden, dass vorzugsweise höchstens 20 Gew.-%, besonders bevorzugt höchstens 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der in dem lignocellulosehaltigen Ausgangsmaterial enthaltenen Cellulose, solubilisiert werden.

30 Der Begriff "Solubilisierung" bezeichnet im Rahmen der Erfindung die Überführung in einen flüssigen Zustand und umfasst dabei die Erzeugung von Lösungen der Cellulose-Begleitstoffe (speziell von ligninhaltigen Lösungen), wie auch das Überführen in einen davon verschiedenen solubilisierten Zustand. Wird ein Lignocellulosebestandteil
35 in einen solubilisierten Zustand überführt, so müssen die einzelnen Moleküle, z. B. Polymermoleküle, nicht zwingend vollständig von einer Solvathülle umgeben sein. Wesentlich ist, dass der Lignocellulosebestandteil durch die Solubilisierung in einen Flüssigzustand übergeht. Solubilisate im Sinne der Erfindung sind somit auch kolloidale Lösungen, Mikrodispersionen, Gele, etc.

Isolierung von Cellulose und Schwarzlauge (Schritt b))

5 In Schritt b) werden aus dem aufgeschlossenen Material eine an Cellulose angereicherte Fraktion und eine an Cellulose abgereicherte Schwarzlauge isoliert.

Vorzugsweise erfolgt in Schritt b) die Isolierung der an Cellulose angereicherten Fraktion und der an Cellulose abgereicherten Fraktion(en) durch Filtration, Zentrifugieren, Extraktion, Fällung, Destillation, Strippen oder eine Kombination davon. Der Fachmann
10 kann dabei über das Isolierungsverfahren die Zusammensetzung der an Cellulose abgereicherten Schwarzlauge steuern. Bevorzugt erfolgt in Schritt b) die Isolierung der an Cellulose angereicherten Fraktion und der Schwarzlauge durch Filtration oder Zentrifugieren.

15 Übliche Filtrationsverfahren sind z. B. die Kuchen- und Tiefenfiltration (z. B. beschrieben in A. Rushton, A. S. Ward, R. G. Holdich: Solid-Liquid Filtration and Separation Technology, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1996, Seiten 177ff., K. J. Ives, in A. Rushton (Hg.): Mathematical Models and Design Methods in Solid-Liquid Separation, NATO ASI Series E Nr. 88, Martinus Nijhoff, Dordrecht 1985, Seiten 90ff.) und Cross-flow-Filtrationen (z. B. beschrieben in J. Altmann, S. Ripperger, J. Membrane Sci. 124
20 (1997), Seiten 119 - 128). Übliche Zentrifugations-Verfahren sind z. B. in G. Hultsch, H. Wilkesmann, "Filtering Centrifuges," in D. B. Purchas, Solid-Liquid Separation, Upland Press, Croydon 1977, Seiten 493 - 559, und in H. Trawinski, Die äquivalente Klärfläche von Zentrifugen, Chem. Ztg. 83 (1959), Seiten 606 - 612, beschrieben. Zur Extraktion
25 kann z. B. ein mit dem Behandlungsmedium aus der Zellstoffherstellung nicht mischbares Lösungsmittel oder zumindest ein eine Mischungslücke aufweisendes Lösungsmittel eingesetzt werden, in dem Lignin und gegebenenfalls weitere gewünschte Komponenten in einer ausreichenden Menge löslich ist. Die Abtrennung unzersetzt verdampfbarer Komponenten aus der ligninhaltigen Fraktion kann nach üblichen, dem
30 Fachmann bekannten Destillationsverfahren erfolgen. Geeignete Vorrichtungen zur destillativen Aufarbeitung umfassen Destillationskolonnen, wie Bodenkolonnen, die mit Glocken, Siebplatten, Siebböden, Packungen, Füllkörpern, Ventilen, Seitenabzügen, etc. ausgerüstet sein können, Verdampfer, wie Dünnschichtverdampfer, Fallfilmverdampfer, Zwangsumlaufverdampfer, Sambay-Verdampfer, etc. und Kombinationen
35 davon.

In einer speziellen Ausführung erfolgt die Entfernung zumindest eines Teils der flüssigen Komponenten aus der Schwarzlauge bereits im Rahmen des Verfahrens zur Herstellung von Zellstoff, d. h. in Schritt b). So kann zur Behandlung in Schritt c) z. B. eine

Schwarzlauge eingesetzt werden, die vor oder im Verlauf der einzelnen Eindampfschritte des zugrundeliegenden Zellstoffverfahrens entnommen wird.

- Die in Schritt b) erhaltene Schwarzlauge enthält Lignin als eine ihrer wesentlichen
- 5 Komponenten. Des Weiteren enthält die in Schritt b) isolierte Schwarzlauge zumindest einen Teil des Behandlungsmediums aus Schritt a).

Im Allgemeinen enthält die in Schritt b) isolierte Schwarzlauge die folgenden Komponenten:

- 10 - Lignin;
- Hemicellulose;
- optional Cellulose;
- optional von Lignin, Hemicellulose und Cellulose verschiedene organische Komponenten;
- 15 - optional anorganische Bestandteile aus dem lignocellulosehaltigen Ausgangsmaterial;
- wenigstens eine anorganische Aufschlusschemikalie.

- Die von Lignin, Hemicellulose und Cellulose verschiedenen organischen Komponenten
- 20 sind beispielsweise ausgewählt unter Abbauprodukten von Lignin, Hemicellulose und/oder Cellulose, extrahierbaren niedermolekularen organischen Verbindungen (so genannte Extraktstoffe, wie Terpene, Harze, Fette), Polymere, wie Proteine, Nucleinsäuren und Pflanzengummi (so genanntes Exsudat).

- 25 Zu den anorganischen Bestandteilen aus dem lignocellulosehaltigen Ausgangsmaterial zählen Silicate.

- Die anorganischen Aufschlusschemikalien sind ausgewählt unter den zuvor in Schritt a) genannten. Speziell sind die anorganischen Aufschlusschemikalien ausgewählt unter
- 30 NaOH , Na_2S , Na_2CO_3 und Na_2SO_4 .

Die Schwarzlauge hat beispielsweise einen Feststoffgehalt im Bereich von etwa 10 bis 70 Gew.-%.

- 35 Die in Schritt b) isolierte Schwarzlauge hat vorzugsweise einen Ligningehalt von 1 bis 50 Gew.-%, besonders bevorzugt von 3 bis 30 Gew.-%, bezogen auf den Feststoffgehalt der Schwarzlauge.

Die in Schritt b) isolierte Schwarzlauge hat vorzugsweise einen Schwefelgehalt von 0 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,4 bis 4 Gew.-%, bezogen auf elementaren Schwefel und den Feststoffgehalt der Schwarzlauge.

5 Herstellung eines Wertstoffs und eines Abgasstroms aus der Schwarzlauge (Schritt c))

In vielen Fällen ist es für die Gewinnung wenigstens eines organischen flüssigen oder verflüssigbaren Wertstoffs aus der in Schritt b) isolierten ligninhaltigen Schwarzlauge unkritisch, wenn das für die weitere Behandlung eingesetzte Material zusätzlich zu
10 Lignin wenigstens eine weitere Komponente enthält.

In einer speziellen Ausführungsform wird aus der Schwarzlauge vor der weiteren Behandlung in Schritt c) zumindest ein Teil der von Lignin verschiedenen Verbindungen entfernt. (Die aus der Schwarzlauge durch Entfernen zumindest eines Teils der von
15 Lignin verschiedenen Verbindungen erhaltene Fraktion wird im Folgenden auch als "ligninangereicherte Fraktion" bezeichnet). Die aus der Schwarzlauge entfernten Komponenten werden vorzugsweise einer weiteren Aufarbeitung und/oder thermischen Verwertung, vorzugsweise im Rahmen des Verfahrens zur Celluloseherstellung, aus dem die Schwarzlauge erhalten wurde, zugeführt. Bevorzugt sind die aus der Schwarz-
20 lauge zumindest teilweise entfernten Komponenten ausgewählt unter organischen Komponenten und/oder anorganischen Prozesschemikalien.

Zur Entfernung zumindest eines Teils der von Lignin verschiedenen Verbindungen kann zunächst der pH-Wert der Schwarzlauge auf einen geeigneten Wert eingestellt
25 werden. Dazu kann die Schwarzlauge zur Einstellung des pH-Werts mit einer Säure oder einer säurebildenden Komponente versetzt werden. Geeignete Säuren und säurebildenden Komponenten sind z. B. CO₂, Mineralsäuren, wie Salzsäure, Schwefelsäure und Phosphorsäure. Besonders bevorzugt ist CO₂ (bzw. die daraus mit Wasser resultierende Kohlensäure). Vorzugsweise wird CO₂ aus einem Abgasstrom der Herstellung des flüssigen oder verflüssigbaren organischen Wertstoffs oder aus dem integrierten Zellstoffverfahren eingesetzt. Geeignet ist z. B. das Abgas aus einer Schwarzlau-
30 geverbrennung (recovery boiler) oder einem Kalkbrennofen. Dabei kann das Abgas entweder direkt oder nach Abtrennung von den anderen Komponenten (z. B. mittels eines Waschverfahrens, wie einer Benfield-Wäsche) in die ligninhaltige Fraktion eingeleitet werden. Weil CO₂ beim Zellstoffverfahren prozessbedingt anfällt, ist der Einsatz
35 von CO₂ zur Einstellung des pH-Werts der Schwarzlauge mit geringeren Kosten verbunden als der Einsatz anderer Säuren und ermöglicht zudem in der Regel eine gute Integration in das Zellstoffverfahren.

Vorzugsweise wird der pH-Wert der Schwarzlauge auf einen Wert von höchstens 10,5 abgesenkt. Die Isolierung des ausgefallenen Lignins erfolgt bevorzugt durch ein Filtrationsverfahren. Geeignete Filtrationsverfahren sind die zuvor Genannten. Gewünschtenfalls kann das isolierte Lignin wenigstens einem weiteren Aufarbeitungsschritt unterzogen werden. Dazu zählt z. B. eine weitere Reinigung, vorzugsweise eine Wäsche mit einem geeigneten Waschmedium. Geeignete Waschmedien sind z. B. Mineralsäuren, wie Schwefelsäure, vorzugsweise in wässriger Lösung. In einer speziellen Ausführung wird dann zur Bereitstellung eines ligninhaltigen Materials eine Schwarzlauge aus dem Kraft-Aufschluss zunächst zur Fällung wenigstens eines Teils des enthaltenen Lignins mit CO₂ angesäuert, anschließend das ausgefallene Lignin durch Filtration isoliert und das Filtrat einer Wäsche mit Schwefelsäure unterzogen.

Ein Verfahren zur Isolierung von Lignin aus einer Schwarzlauge durch Fällung mit CO₂ ist in der WO 2008/079072 beschrieben, worauf hier Bezug genommen wird. Besonders geeignet ist auch das so genannte Lignoboost-Verfahren, das in der WO 2006/038863 (EP 1797236 A1) und WO 2006/031175 (EP 1794363 A1) beschrieben ist, worauf ebenfalls Bezug genommen wird.

Bevorzugt wird in Schritt c) die Schwarzlauge oder die ligninangereicherte Fraktion zur Behandlung einem Aufschluss unterzogen. Vorzugsweise wird das beim Aufschluss der Schwarzlauge oder der ligninangereicherten Fraktion erhaltene aufgeschlossene Material zur weiteren Behandlung einer Dealkylierung unterzogen.

Eine spezielle Ausführung ist ein Verfahren, bei dem man in Schritt c):

- c1) gegebenenfalls aus der Schwarzlauge zumindest einen Teil der von Lignin verschiedenen Verbindungen entfernt, wobei eine ligninangereicherte Fraktion erhalten wird,
- c2) die Schwarzlauge oder die in Schritt c1) erhaltene ligninangereicherte Fraktion einem Aufschluss unterzieht,
- c3) gegebenenfalls das in Schritt c2) erhaltene aufgeschlossene Material in wenigstens eine an Aromaten angereicherte Fraktion C1) und wenigstens eine an Aromaten abgereicherte Fraktion C2) auftrennt,
- c4) das Aufschlussprodukt aus Schritt c2) oder die an Aromaten angereicherte Fraktion C1) aus Schritt c3) in eine Dealkylierungszone einspeist und in Gegenwart von Wasserstoff und/oder Wasserdampf umsetzt,

- 5 c5) der Dealkylierungszone einen Austrag entnimmt und einer Auftrennung unterzieht, wobei wenigstens ein organischer flüssiger oder verflüssigbarer Wertstoff und wenigstens ein an leichter als der organische Wertstoff flüchtigen Komponenten angereicherter Strom erhalten wird.

Aufschluss

- 10 Bei dem Aufschluss in Schritt c) des erfindungsgemäßen Verfahrens wird ein Aufschlussprodukt erhalten, das Komponenten enthält, deren mittleres Molekulargewicht deutlich unter dem mittleren Molekulargewicht der in dem lignocellulosehaltigen Ausgangsmaterial enthaltenen Komponenten liegt.

- 15 Bevorzugt weist das beim Aufschluss in Schritt c) (speziell in Schritt c2)) erhaltene Aufschlussprodukt überwiegend Komponenten mit einem Molekulargewicht von höchstens 500 g/mol, besonders bevorzugt von höchstens 400 g/mol, insbesondere von höchstens 300 g/mol, auf.

- 20 Der Aufschluss in Schritt c) (speziell in Schritt c2)) kann prinzipiell nach zwei Varianten erfolgen, die im Folgenden eingehend beschrieben sind. Die erste Variante umfasst eine Pyrolyse und führt entsprechend zu einem Pyrolyseprodukt. Die zweite Variante umfasst eine Umsetzung in Gegenwart eines flüssigen Aufschlussmediums und führt entsprechend zu einem Produkt des flüssigen Aufschlusses.

25 1. Variante: Pyrolyse

- 30 In einer ersten Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die Schwarzlauge oder die ligninangereicherte Fraktion in Schritt c) (speziell in Schritt c2)) einer Pyrolyse unterzogen. Bei dieser Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens fällt das Aufschlussprodukt zumindest teilweise gasförmig an.

Die Pyrolyse kann diskontinuierlich oder kontinuierlich erfolgen. Die kontinuierliche Pyrolyse ist bevorzugt.

- 35 Die Pyrolyse erfolgt in wenigstens einer Pyrolysezone. Die Schwarzlauge oder die ligninangereicherte Fraktion kann mittels geeigneter Transporteinrichtungen, wie z. B. Schneckenförderer oder einer pneumatischen Förderung, in eine Pyrolysezone eingetragen werden.

Zur Pyrolyse wird die Schwarzlauge, speziell die ligninangereicherte Fraktion, bevorzugt in überwiegend fester Form eingesetzt. Überwiegend feste Form bedeutet im Rahmen der Erfindung, dass der Stoff dem Fachmann bekannten Verfahren zur Feststoffförderung (siehe z.B. Perry's chemical engineers' handbook, Herausgeber Robert H. Perry, Don W. Green, Ausgabe 8, illustriert, Verlag McGraw-Hill, 2008) zugänglich ist. Zur Pyrolyse wird die Schwarzlauge, speziell die ligninangereicherte Fraktion, dann z. B. als feuchter oder vorgetrockneter Feststoff eingesetzt.

Die Pyrolysezone kann in verschiedenen Ausführungsformen gestaltet sein, z. B. als Drehrohrofen oder Wirbelschicht. Geeignet sind sowohl stationäre als auch zirkulierende Wirbelschichten. In der Wirbelschicht wird weiterhin ein Wirbelgas (vorzugsweise Wasserdampf, Kohlendioxid, Stickstoff oder ein Gasgemisch aus einem der nachfolgenden Verfahrensschritte) und als Wirbelgut ein unter den gegebenen Bedingungen inerte körniger Zuschlagstoff zugeführt. Besonders geeignet als Zuschlagstoff ist Quarzsand. Ein solches Wirbelschichtverfahren ist z. B. in der US 4,409,416 A beschrieben. In einer alternativen Ausführung umfasst die Pyrolysezone wenigstens ein Festbett. Die Festbetten können wenigstens eine inerte Festbettschüttung und/oder wenigstens eine katalytisch aktive Festbettschüttung umfassen. Wird das erfindungsgemäße Verfahren mit wenigstens einem Festbett als Pyrolysezone betrieben, so kann ein Intervallbetrieb vorteilhaft sein, bei dem sich an eine Pyrolysephase eine Abbrandphase anschließt, um schwerflüchtige Komponenten aus dem Festbett zu entfernen.

In einer ersten bevorzugten Ausführungsform wird die Pyrolyse nicht unter Zusatz von Wasserstoff durchgeführt. In dieser Ausführungsform erfolgt die hydrierende Umsetzung im Wesentlichen im Dealkylierungsschritt (speziell in Schritt c4)).

In einer zweiten bevorzugten Ausführungsform wird die Pyrolyse unter Zusatz von Wasserstoff durchgeführt. Diese Ausgestaltung der Pyrolyse kann auch als Hydrocracken bezeichnet werden. Beim Hydrocracken wird der Ligninanteil der Schwarzlauge oder der ligninangereicherten Fraktion durch Einwirken von Wasserstoff vollständig oder teilweise in niedermolekulare Bruchstücke gespalten. Die Pyrolyse unter Zusatz von Wasserstoff erfolgt vorzugsweise in Suspension. Sie erfolgt weiterhin vorzugsweise unter Verwendung eines Katalysators und/oder unter hohem Druck. Ein derartiges Verfahren ist z. B. in US 4,420,644 und in H. L. Churn et al., Adv. Solar Energy, Vol.4 (1988), 91 ff., beschrieben.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird zur Pyrolyse eine eingedampfte Schwarzlauge aus dem Kraft-Prozess eingesetzt. Ein solches Verfahren ist z. B. in der US 3,375,283 beschrieben. Die Schwarzlauge liegt dabei überwiegend in fester Form

vor. Auch in dieser Verfahrensvariante fällt als Produkt ein Pyrolysegasstrom an. Der ebenfalls anfallende feste Rückstand kann z. B. in den Pulping-Prozess zurückgeführt werden.

- 5 Die Pyrolyse in Schritt c) (speziell in Schritt c2)) kann gewünschtenfalls in Gegenwart wenigstens eines Pyrolysekatalysators erfolgen. Als Pyrolysekatalysatoren eignen sich z. B. Kieselsäure, Tonerde, Aluminosilicate, Aluminosilicate mit Schichtstrukturen und Zeolithe, wie Mordenit, Faujasit, Zeolith X, Zeolith-Y und ZSM-5, Zirkoniumoxid oder Titandioxid.

10

Die Temperatur bei der Pyrolyse liegt vorzugsweise in einem Bereich von 200 bis 1500 °C, besonders bevorzugt 250 bis 1000 °C, insbesondere 300 bis 800 °C.

- 15 Der Druck bei der Pyrolyse liegt vorzugsweise in einem Bereich von 0,5 bis 250 bar (absolut), bevorzugt 1,0 bis 40 bar (absolut).

- Die Verweilzeit bei der Pyrolysetemperatur kann wenige Sekunden bis mehrere Tage betragen. In einer speziellen Ausführungsform beträgt die Verweilzeit bei der Pyrolysetemperatur 0,5 Sekunden bis 5 Minuten, spezieller 2 Sekunden bis 3 Minuten. Die Verweilzeit speziell bei einem Wirbelschichtreaktor ergibt sich aus dem Quotienten von Gesamt volumen des Reaktors zum Volumenstrom des Wirbelgases unter den Pyrolysebedingungen.

- 20 Geeignete Verfahren zur katalysierten oder unkatalysierten Pyrolyse von Lignin sind z. B. auch in WO 96/09350 (Midwest Research Institute, 1996) oder US 4,409,416 (Hydrocarbon Research Institute, 1983) beschrieben, worauf hier Bezug genommen wird.

- 30 In der Pyrolysezone wird die Schwarzlaug e oder die ligninangereicherte Fraktion zu einem Pyrolyseprodukt umgesetzt, das unter den Bedingungen der Pyrolyse zumindest zum Teil gasförmig ("Pyrolysegas") vorliegt. Weiterhin kann bei der Pyrolyse ein Pyrolyseprodukt resultieren, das unter den Bedingungen der Pyrolyse zum Teil flüssig und/oder fest vorliegt.

- 35 Die Zusammensetzung des Pyrolyseprodukts kann in Abhängigkeit von der Schwarzlaug e bzw. der ligninangereicherten Fraktion variieren.

In jedem Fall enthält das bei der Pyrolyse in Schritt c) (speziell in Schritt c2)) erhaltene Aufschlussprodukt substituierte Aromaten und/oder mehrkernige Aromaten. Das Aufschlussprodukt kann zusätzlich zu Aromaten weitere Komponenten enthalten, die aus-

gewählt sind unter Wasserdampf, Inertgas (z. B. Stickstoff), nichtaromatischen Kohlenwasserstoffen, H_2 , CO , CO_2 , schwefelhaltigen Verbindungen, wie z. B. H_2S , SO_2 , etc., und Mischungen davon. Bei den nichtaromatischen Kohlenwasserstoffen handelt es sich bevorzugt um Abbauprodukte, wie Methan.

5

Die Auftrennung und weitere Behandlung des bei der Pyrolyse in Schritt b) erhaltenen Aufschlussprodukts wird im Folgenden (speziell bei Schritt c3)) eingehender beschrieben.

10 Erfindungsgemäß wird in Schritt c) des Verfahrens ein Abgasstrom gewonnen, der anschließend (in Schritt d)) in das Verfahren zur Herstellung von Zellstoff zurückgeführt und darin verwertet wird. Sofern Schritt c) eine Pyrolyse umfasst, resultieren dabei in der Regel organische Komponenten, die unter den Pyrolysebedingungen nicht verdampfbar sind. Diese verbleiben z. B. im Katalysatorbett oder befinden sich auf dem

15 inerten körnigen Zuschlagsstoff eines Wirbelschichtreaktors. Bei der Verbrennung dieser nicht verdampfbaeren Komponenten resultiert ein Abbrandgas, das sich zur Rückführung als Abgasstrom eignet. In dieser Ausführungsform enthält der Abgasstrom wenigstens eine der folgenden Komponenten CO_2 , CO , H_2O , O_2 , SO_2 und Mischungen davon.

20

Zur Gewinnung des Abgasstroms kann ein nicht flüchtige oder gering flüchtige Komponenten enthaltender Austrag aus der Pyrolysezone nach Abtrennung vom Pyrolysegas in einer geeigneten Einrichtung (z. B. Zyklon) mit einem Sauerstoff enthaltenden Gas unter erhöhten Temperaturen in Kontakt gebracht werden.

25

Zur Gewinnung des Abgasstroms kann alternativ die Pyrolyse der Schwarzlaue oder der ligninangereicherten Fraktion unterbrochen und die Pyrolysezone selbst zur Entfernung von nicht flüchtigen oder gering flüchtigen Komponenten mit einem Sauerstoff enthaltenden Gas unter erhöhten Temperaturen in Kontakt gebracht werden.

30

Bevorzugt wird als Sauerstoff enthaltendes Gas Luft eingesetzt. Bevorzugt liegt die Temperatur zur Gewinnung des Abgasstroms in einem Bereich von 400 bis 2000 °C, besonders bevorzugt von 600 bis 1500 °C, insbesondere von 700 bis 1300 °C.

35 Beim Abbrennen der bei der Pyrolyse entstandenen nicht flüchtigen oder schwer flüchtigen Komponenten wird der Abgasstrom erhalten. Das Abbrennen kann in der Pyrolysezone selbst oder in einer separaten Abbrandzone erfolgen.

Wird das erfindungsgemäße Verfahren mit wenigstens einem Festbett als Pyrolysezone betrieben, so wird der Abbrand bevorzugt in einer separaten Abbrandzone durchgeführt. Durch eine geeignete Trenneinrichtung oder in der Pyrolysezone selbst (Ausführung z. B. als Wirbelschicht) wird der Zuschlagsstoff dann vom entstandenen Abstoffstrom abgetrennt und durch eine geeignete Fördereinrichtung in die Pyrolysezone zurückgeführt. Der Abbrand kann aber auch in Intervallen erfolgen, wobei sich an ein Pyrolyseintervall jeweils ein Abbrandintervall anschließt. In dem Abbrandintervall werden schwerflüchtige Komponenten aus dem Festbett entfernt und dabei der Abgasstrom gewonnen.

5

2. Variante: Aufschluss in flüssiger Phase

In einer zweiten Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die Schwarzlauge oder die ligninangereicherte Fraktion in Schritt c) (speziell in Schritt c2)) einem Aufschluss in Gegenwart eines flüssigen Aufschlussmediums unterzogen. Bei dieser Variante fällt das Aufschlussprodukt zumindest teilweise in flüssiger Phase an.

15

Der Aufschluss in flüssiger Phase ist prinzipiell nach einer Vielzahl von Verfahren möglich, die sich vor allem hinsichtlich des Aufschlussmediums unterscheiden. Bevorzugt wird die Schwarzlauge oder die ligninangereicherte Fraktion einem Aufschluss in Gegenwart eines wässrig-alkalischen Aufschlussmediums unterzogen. Speziell handelt es sich um das Aufschlussmedium aus Schritt a) des erfindungsgemäßen Verfahrens. Auf die entsprechenden Ausführungen unter Schritt a) wird hier in vollem Umfang Bezug genommen.

20

Vorzugsweise erfolgt der Aufschluss in flüssiger Phase in Schritt c) (speziell in Schritt c2)) oberhalb der Umgebungstemperatur. Die Temperatur liegt vorzugsweise in einem Bereich von etwa 40 bis 300 °C, besonders bevorzugt von 50 bis 250 °C. In einer speziellen Ausführung wird die Temperatur im Verlauf der Behandlung zunächst sukzessive oder kontinuierlich erhöht, bis die gewünschte Endtemperatur erreicht ist.

25

Der Aufschluss in flüssiger Phase in Schritt c) (speziell in Schritt c2)) kann bei vermindertem Druck, bei Umgebungsdruck oder oberhalb des Umgebungsdrucks erfolgen.

Der Druck in Schritt a) liegt im Allgemeinen in einem Bereich von 0,01 bar bis 300 bar, vorzugsweise 0,1 bar bis 100 bar.

30

Die Dauer des Aufschlusses in Schritt c) (speziell in Schritt c2)) beträgt im Allgemeinen 0,5 Minuten bis 7 Tage, vorzugsweise 5 Minuten bis 96 Stunden.

Bevorzugt wird der Aufschluss in örtlicher Nähe zum Standort der Zellstoffherstellung durchgeführt, um den Transportaufwand für die an Cellulose abgereicherte Fraktion, speziell eine Schwarzlauge, gering zu halten. Der Transport erfolgt vorzugsweise über Rohrleitung.

5

In jedem Fall enthält das beim Aufschluss in Gegenwart eines flüssigen Aufschlussmediums in Schritt c) (speziell in Schritt c2)) erhaltene Aufschlussprodukt substituierte Aromaten und/oder mehrkernige Aromaten.

- 10 Die Auftrennung und weitere Behandlung des in Gegenwart eines flüssigen Aufschlussmediums in Schritt c) (speziell in Schritt c2)) erhaltenen Aufschlussprodukts wird im Folgenden (speziell bei Schritt c3)) eingehender beschrieben.

- 15 Im Falle des Aufschlusses durch Pyrolyse ist es möglich, das beim Aufschluss der Schwarzlauge oder einer ligninangereicherten Fraktion erhaltene Aufschlussprodukt ohne weitere Auftrennung und/oder Behandlung zu einer Dealkylierung einzusetzen. Speziell kann das in Schritt c2) erhaltene Aufschlussprodukt ohne weitere Auftrennung und/oder Behandlung zur Dealkylierung in Schritt c4) eingesetzt werden.

- 20 In einer anderen Ausführung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird das beim Aufschluss der Schwarzlauge oder einer ligninangereicherten Fraktion erhaltene Aufschlussprodukt vor seinem Einsatz zu einer Dealkylierung einer Auftrennung und/oder Behandlung unterzogen. Speziell wird das in Schritt c2) erhaltene Aufschlussprodukt vor seinem Einsatz in der Dealkylierung in Schritt c4) einer Auftrennung und/oder Behandlung in Schritt c3) unterzogen.

25

Auftrennung/Behandlung des Aufschlussprodukts (Schritt c3))

- 30 Vorzugsweise wird in Schritt c3) das in Schritt c2) erhaltene aufgeschlossene Material in wenigstens eine an Aromaten angereicherte Fraktion C1) und wenigstens eine an Aromaten abgereicherte Fraktion C2) aufgetrennt.

- 35 Die Auftrennung erfolgt vorzugsweise durch Destillation, Extraktion, Absorption, Membranverfahren oder eine Kombination davon. Die Auftrennung erfolgt besonders bevorzugt durch Destillation, Extraktion oder eine Kombination davon.

Im Falle, dass der Aufschluss in Schritt c2) in flüssiger Phase erfolgt, erfolgt die Auftrennung in Schritt c3) bevorzugt mittels Destillation und/oder Extraktion.

In einer ersten speziellen Ausführung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die Schwarzlauge oder eine ligninangereicherte Fraktion davon in Schritt c2) einem Aufschluss in flüssiger Phase unterzogen und umfasst in Schritt c3) die Auftrennung in wenigstens eine an Aromaten angereicherte Fraktion C1) und wenigstens eine an Aromaten abgereicherte Fraktion C2) eine Extraktion und/oder eine Destillation.

Bevorzugt wird vor der Auftrennung in Schritt c3) der pH-Wert des Austrags aus einem Aufschluss in flüssiger Phase in Schritt c2) auf einen gewünschten Wert eingestellt. Erfindungsgemäß wird in Schritt c3) ein Aufschlussprodukt eingesetzt, das durch Aufschluss in Gegenwart eines alkalischen Aufschlussmediums aus dem Kraft-Prozess erhalten wurde. Bevorzugt wird dann vor der Auftrennung des Aufschlussprodukts der pH-Wert durch Zugabe von Säure auf einen Wert von höchstens 9, besonders bevorzugt von höchstens 8 eingestellt. Geeignete Säuren sind z. B. Mineralsäuren, wie Salzsäure, Schwefelsäure und Phosphorsäure sowie säurebildende Verbindungen, wie CO₂ und H₂S. Vorzugsweise wird CO₂ aus einem Abgasstrom des erfindungsgemäßen Verfahrens oder des mit dem erfindungsgemäßen Verfahren gekoppelten Zellstoffverfahrens eingesetzt. Geeignet ist z. B. das Abgas aus einer Schwarzlaugeverbrennung (recovery boiler) oder einem Kalkbrennofen. Dabei kann das Abgas entweder direkt oder nach Abtrennung von den anderen Komponenten (z. B. mittels eines Waschverfahrens, wie einer Benfield-Wäsche) in das Aufschlussprodukt eingeleitet werden. Der Einsatz von CO₂ zur Einstellung des pH-Werts ist somit mit geringeren Kosten verbunden als beim Einsatz anderer Säuren und ermöglicht zudem in der Regel eine gute Integration in ein Zellstoffverfahren. Die beim Aufschluss in Schritt c2) erhaltenen Hydroxyaromaten liegen bei pH-Werten über ca. 9 praktisch vollständig als Salze (Phenolate) vor. Durch vorheriges Absenken des pH auf einen Wert < 9, bevorzugt < 8, wird eine effektive Abtrennung durch Destillation und/oder Extraktion erleichtert.

Die destillative Auftrennung des in Schritt c2) erhaltenen Produkts aus dem Aufschluss in flüssiger Phase kann nach üblichen, dem Fachmann bekannten Verfahren erfolgen, wobei ein an Aromaten angereichertes Destillat erhalten wird. Bei dieser Vorgehensweise nutzt man die Wasserdampf-Flüchtigkeit (Heteroazeotropie) der beim Aufschluss in Schritt c2) erhaltenen aromatischen Bruchstücke, um diese aus dem Aufschlussprodukt abzutrennen. Bevorzugt ist ein mehrstufiges Verfahren, bei dem die Kondensationswärme der Brüden mindestens einer Stufe zur Verdampfung in einer anderen Stufe genutzt wird. Das erhaltene Destillationsprodukt ist gegenüber dem eingesetzten Aufschlussprodukt an Aromaten angereichert und eignet sich, gegebenenfalls nach Abtrennung der wässrigen Phase, als Einsatzmaterial für die Dealkylierung in Schritt c4).

Die Auftrennung des in Schritt c2) erhaltenen Produkts aus dem Aufschluss in flüssiger Phase erfolgt auch vorzugsweise durch Extraktion. Dabei wird zumindest ein Teil der beim Aufschluss in Schritt c2) erhaltenen Aromaten abgetrennt, während der verbleibende Rückstand (aromatenarme organische Komponenten, anorganische Prozesschemikalien, etc.) einer weiteren Aufarbeitung und/oder thermischen Verwertung, vorzugsweise im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens oder eines damit gekoppelten integrierten Verfahrens zur Zellstoffprozesses, zugeführt werden kann.

Zur Extraktion kann ein Lösungsmittel (Extraktionsmittel) eingesetzt werden, in dem die beim Aufschluss erhaltenen Aromaten in einer ausreichenden Menge löslich sind und das ansonsten mit dem Aufschlussprodukt eine Mischungslücke bildet. Das Extraktionsmittel wird dann mit dem in Schritt c2) erhaltenen Aufschlussprodukt in innigen Kontakt gebracht und anschließend eine Phasentrennung durchgeführt. Die Extraktion kann ein- oder mehrstufig ausgestaltet sein.

Geeignete Extraktionsmittel sind organische Verbindungen, wie aromatische oder nicht aromatische Kohlenwasserstoffe, Alkohole, Aldehyde, Ketone, Amide, Amine und Mischungen davon. Dazu zählen z. B. Benzol, Toluol, Ethylbenzol, Xylole, Pentan, Hexan, Heptan, Octan, Ligroin, Petrolether, Cyclohexan, Dekalin, n-Butanol, sec.-Butanol, tert.-Butanol, 1-Pentanol, 1-Hexanol, 1-Heptanol, 1-Octanol, Methylethylketon und Mischungen davon. Bevorzugt weist das Extraktionsmittel einen Siedepunkt bei Normalbedingungen auf, der mindestens 10 K unter dem Siedepunkt bei Normalbedingungen derjenigen aromatischen Komponente liegt, die von den in Schritt c2) in nennenswertem Umfang gebildeten Komponenten am niedrigsten siedet.

Die Extraktion kann diskontinuierlich oder kontinuierlich erfolgen, siehe Beschreibung in: K. Sattler, Thermische Trennverfahren, Wiley-VCH, dritte wesentlich überarbeitete und erweiterte Auflage, Juli 2001. Mehrere diskontinuierliche Trennoperationen können kaskadenartig hintereinander durchgeführt werden, wobei der von der Extraktionsmittelpphase abgetrennte Rückstand jeweils mit einer frischen Portion Extraktionsmittel in Kontakt gebracht wird und/oder das Extraktionsmittel im Gegenstrom geführt wird. Zur diskontinuierlichen Durchführung bringt man unter mechanischer Bewegung, z. B. durch Rühren, das Aufschlussprodukt und das Extraktionsmittel in einem geeigneten Gefäß in Kontakt, lässt das Gemisch zur Phasentrennung ruhen und entfernt eine der Phasen, indem man zweckmäßigerweise die schwerere Phase am Boden des Gefäßes abzieht. Zur kontinuierlichen Durchführung der Extraktion führt man das Extraktionsmittel und das Aufschlussprodukt geeigneten Apparaturen in analoger Weise zur diskontinuierlichen Variante kontinuierlich zu.

Die Extraktion erfolgt z. B. in wenigstens einer Mischer-Abscheider-Kombination oder wenigstens einer Extraktionskolonne. Geeignete Mischer sind sowohl dynamische als auch statische Mischer.

- 5 In einer bevorzugten Ausführung umfasst die Auftrennung in wenigstens eine an Aromaten angereicherte Fraktion C1) und wenigstens eine an Aromaten abgereicherte Fraktion C2) in Schritt c3) die folgenden Teilschritte:

10 c31) Extraktion des in Schritt c2) erhaltenen Aufschlussprodukts unter Erhalt eines an Aromaten angereicherten Extrakts und eines an Aromaten abgereicherten Rückstands,

15 c32) gegebenenfalls Auftrennung des Extrakts in eine an Extraktionsmittel angereicherte (und an Aromaten abgereicherte) Fraktion und eine an Aromaten angereicherte (und an Extraktionsmittel abgereicherte) Fraktion,

20 c33) Einspeisen des in Schritt c31) erhaltenen, an Aromaten angereicherten Extrakts oder der in Schritt c32) erhaltenen, an Aromaten angereicherten Fraktion in den Schritt c4).

25 Vor der Extraktion kann der pH-Wert des in Schritt c2) erhaltenen Aufschlussprodukts durch Zugabe wenigstens einer Säure oder wenigstens einer Base eingestellt werden. Bevorzugt wird dann vor der Auftrennung des Aufschlussprodukts der pH-Wert durch Zugabe von Säure auf einen Wert von höchstens 9, besonders bevorzugt von höchstens 8, eingestellt. Des Weiteren kann bei einer mehrstufigen Extraktion der pH-Wert des in der ersten Stufe eingesetzten Aufschlussprodukts sowie der pH-Wert des auf der jeweiligen Stufe von der Extraktionsmittelphase abgetrennten Rückstands (Raffinat) durch Zugabe wenigstens einer Säure oder säurebildenden Verbindung oder wenigstens einer Base eingestellt werden. Geeignete Säuren sind z. B. Mineralsäuren, wie Salzsäure, Schwefelsäure und Phosphorsäure, oder säurebildende Verbindungen, wie CO₂ und H₂S. Vorzugsweise wird CO₂ aus einem Abstoffstrom des erfindungsgemäßen Verfahrens oder des mit dem erfindungsgemäßen Verfahren gekoppelten Zellstoffverfahrens eingesetzt. Geeignet ist z. B. der Abstoff aus einer Schwarzlaugeverbrennung (recovery boiler) oder einem Kalkbrennofen. Dabei kann der Abstoff entweder direkt oder nach Abtrennung von den anderen Komponenten (z. B. mittels eines Waschverfahrens, wie einer Benfield-Wäsche) in das Aufschlussprodukt eingeleitet werden. Geeignete Basen sind z. B. Alkalimetallbasen, wie Natronlauge oder Kalilauge, Alkalicarbonate, wie Soda oder Kaliumcarbonat, Alkalihydrogencarbonate, wie Natriumhydrogencarbonat oder Kaliumhydrogencarbonat und Erdalkalimetallbasen, wie

Calciumhydroxid, Calciumoxid, Magnesiumhydroxid oder Magnesiumcarbonat, sowie Ammoniak oder Amine.

Die Auftrennung des Extrakts in Schritt c32) in eine an Extraktionsmittel angereicherte
5 Fraktion und eine an Aromaten angereicherte Fraktion C1) erfolgt vorzugsweise destil-
lativ.

Die destillative Auftrennung des Extrakts in Schritt c32) kann nach üblichen, dem Fach-
mann bekannten Verfahren erfolgen. Geeignete Verfahren sind beschrieben in: K. Satt-
10 ller, Thermische Trennverfahren, Wiley-VCH, dritte wesentlich überarbeitete und erwei-
terte Auflage, Juli 2001. Geeignete Vorrichtungen für die destillative Auftrennung um-
fassen Destillationskolonnen, wie Bodenkolonnen, die mit Glocken, Siebplatten, Sieb-
böden, Packungen, Einbauten, Ventilen, Seitenabzügen, etc. versehen sein können.
Geeignet sind speziell Trennwandkolonnen, die mit Seitenabzügen, Rückführungen,
15 etc. versehen sein können. Zur Destillation kann eine Kombination aus zwei oder mehr
als zwei Destillationskolonnen eingesetzt werden. Geeignet sind weiterhin Verdampfer,
wie Dünnschichtverdampfer, Fallfilmverdampfer, Sambay-Verdampfer, etc. und Kom-
binationen davon.

20 In einer zweiten speziellen Ausführung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die
Schwarzlauge oder eine ligninangereicherte Fraktion davon in Schritt c2) einer Pyroly-
se unterzogen und umfasst die Auftrennung in Schritt c3) in wenigstens eine an Aro-
maten angereicherte Fraktion C1) und wenigstens eine an Aromaten abgereicherte
Fraktion C2) eine Absorption.

25 Der aus der Pyrolysezone entnommene Austrag kann neben den Pyrolysegasen noch
Anteile an festen und/oder flüssigen Komponenten enthalten kann. Dabei handelt es
sich z. B. um bei der Pyrolyse gebildete schwerflüchtige Komponenten (z. B. Koks).
Sofern zur Pyrolyse in Schritt c2) wenigstens ein fester Zuschlagsstoff eingesetzt wird,
30 kann der Austrag aus der Pyrolysezone auch Anteile des Zuschlagsstoffs enthalten.
Diese festen und/oder flüssigen Komponenten können gewünschtenfalls in Schritt c3)
mittels einer geeigneten Vorrichtung, z. B. einem Zyklon, vom Pyrolysegas abgetrennt
werden. Abgetrennte feste Zuschlagsstoffe werden vorzugsweise in die Pyrolysezone
zurückgeführt. Von Zuschlagsstoffen verschiedene abgetrennte Komponenten werden
35 einer anderweitigen Verwertung zugeführt. Dazu zählt, wie zuvor beschrieben, z. B.
eine Verbrennung zur Gewinnung eines erfindungsgemäß in das Zellstoffverfahren
zurückgeführten Abgasstroms. Es ist auch möglich, einen Austrag aus der Pyrolysezo-
ne, der wenigstens einen Zuschlagsstoff und unter den Pyrolysebedingungen schwer-
flüchtige Komponenten enthält, in einer von der Pyrolysezone räumlich getrennten Ab-

brandzone mit einem Sauerstoff enthaltenden Gas, vorzugsweise Luft, in Kontakt zu bringen, was zum Abbrennen von bei der Pyrolyse entstandenen schwerflüchtigen Komponenten ("Koks") führt. Durch eine geeignete Trenneinrichtung wird der Zuschlagsstoff dann vom entstandenen Brenngas abgetrennt und durch eine geeignete

5 Fördereinrichtung in die Pyrolysezone zurück geführt. Das Brenngas wird zumindest teilweise als Abgasstrom in das Zellstoffverfahren zurückgeführt.

Gewünschtenfalls werden aus dem Austrag aus der Pyrolyse (gegebenenfalls nach Abtrennung von Feststoffen und/oder Flüssigkeiten) kondensierbare Pyrolyseprodukte

10 (d. h. Produkte, die unter Normalbedingungen als Flüssigkeiten oder Feststoffe vorliegen) abgetrennt. Dies kann mittels geeigneter, dem Fachmann bekannter Trennverfahren, wie Kondensation, Absorption, Adsorption, Membrantrennverfahren, etc., bewerkstelligt werden.

15 Eine bevorzugte Variante ist eine Absorption, wobei der Austrag aus der Pyrolyse, vorzugsweise nach einem Kühlschritt, in dem auch eine Kondensation hochsiedender Komponenten stattfinden kann, in einem geeigneten Apparat (z. B. Kolonne) mit einem Strom D1), der ein geeignetes Lösungsmittel enthält, in Kontakt gebracht wird. Dem Kontaktapparat entströmt ein flüssiger Strom D2), der das Absorptionsmittel und aromatische Pyrolyseprodukte enthält und ein gasförmiger Strom D3), der gegenüber dem

20 Austrag aus der Pyrolyse an aromatischen Pyrolyseprodukten abgereichert ist. Strom D2) wird, vorzugsweise destillativ, in eine gegenüber D2) an aromatischen Pyrolyseprodukten angereicherte Fraktion D4) und eine gegenüber D2) an aromatischen Pyrolyseprodukten abgereicherte Fraktion D5) aufgetrennt. D4) wird, nötigenfalls nach weiterer Aufarbeitung, als Strom C1) in den nachfolgenden Dealkylierungsschritt geführt und D5) wird, nach weiterer Kühlung, in die Absorption zurück geführt, d. h. D5) ist der Hauptbestandteil von D1). Weiterer Bestandteil ist eine Lösungsmittelportion, die zwecks Ausgleichs von Lösungsmittelverlusten hinzugefügt wird.

30 Als Absorptionsmittel geeignete Lösungsmittel sind organische Verbindungen, wie aromatische oder nicht aromatische Kohlenwasserstoffe, Alkohole, Aldehyde, Ketone, Amide, Amine und Mischungen davon. Dazu zählen z. B. Benzol, Toluol, Ethylbenzol, Xylole; Pentan, Hexan, Heptan, Octan, Ligroin, Petrolether, Cyclohexan, Dekalin, Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol, sec.-Butanol, tert.-Butanol,

35 1-Pentanol, 1-Hexanol, 1-Heptanol, 1-Octanol, Acetaldehyd, Aceton, Methylethylketon, N-Methylpyrrolidon, Dimethylformamid, Dimethylacetamid und Mischungen davon.

Bevorzugt weist das Lösungsmittel einen Siedepunkt auf, der bei identischen Bedingungen unterhalb dem des Phenols liegt. Besonders bevorzugt weist das Lösungsmittel

tel einen Siedepunkt auf, der bei identischen Bedingungen mindestens 10 K unterhalb des Siedepunktes des Phenols liegt. Bevorzugt weist das Lösungsmittel zusätzlich eine hohe Löslichkeit in Wasser auf. Dazu zählen z. B. Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol, sec.-Butanol und tert.-Butanol.

5

Viele der als Absorptionsmittel eingesetzten Lösungsmittel weisen unter den Bedingungen der Absorption einen Dampfdruck auf, der zu einer Beladung des die Absorption verlassenden Gasstroms D3) mit dem Absorptionsmittel führt. Das gilt speziell für die bevorzugt eingesetzten Lösungsmittel mit einem Siedepunkt unterhalb des Siedepunkts von Phenol. Bevorzugt wird der aus der Absorption austretende Gasstrom D3) dann einer zumindest teilweisen Abtrennung des enthaltenen Lösungsmittels unterzogen. Bevorzugt erfolgt die Abtrennung des Lösungsmittels vom Gasstrom D3) in Form einer Wasserwäsche. Hier ist eine gute Wasserlöslichkeit des zur Absorption eingesetzten Lösungsmittels besonders vorteilhaft. Der mit Lösungsmittel und gegebenenfalls Aromaten beladene Waschwasserstrom kann z. B. destillativ aufgearbeitet werden. Das dabei abgetrennte Absorptionsmittel wird (gegebenenfalls zusammen mit den Aromaten) in den Absorptionsschritt zurückgeführt.

Das in Schritt c2) erhaltene Aufschlussprodukt kann in Schritt c3) neben der zuvor beschriebenen Auftrennung wenigstens einem weiteren Behandlungsschritt unterzogen werden. Zusätzliche Behandlungsschritte können vor, während oder nach der Auftrennung erfolgen.

Vorzugsweise weist das in Schritt c2) erhaltene Aufschlussprodukt oder die daraus in Schritt c3) isolierte Fraktion C1) überwiegend Komponenten mit einem Molekulargewicht von höchstens 500 g/mol, besonders bevorzugt von höchstens 400 g/mol, insbesondere von höchstens 300 g/mol, auf.

In einer speziellen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die in Schritt c3) isolierte, an Aromaten angereicherte Fraktion C2) zumindest teilweise zur Gewinnung des Abgasstroms eingesetzt.

In einer speziellen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die in Schritt c3) isolierte, an Aromaten angereicherte Fraktion C2) zumindest teilweise zur Herstellung von Synthesegas eingesetzt.

Dealkylierung (Schritt c4))

In der Dealkylierung werden die bei der Pyrolyse in Schritt c2) entstandenen und gegebenenfalls in Schritt c3) als Fraktion C1) isolierten aromatischen Abbauprodukte durch Einwirkung von Wasserstoff und/oder Wasserdampf zumindest teilweise so umgewandelt, dass Substituenten durch Wasserstoff ersetzt werden und/oder mehrere
5 aromatische Kerne enthaltende Verbindungen zu Verbindungen mit geringerer Anzahl von Kernen gespalten werden. Wie zuvor bereits ausgeführt, bezeichnet "Dealkylierung" somit auch Reaktionen, bei denen kein Alkylsubstituent gegen Wasserstoff ausgetauscht wird, wie Dehydroxylierung, Dealkoxylierung, Aromatenspaltung, etc. Die durch Wasserstoff ersetzten Substituenten sind vorzugsweise ausgewählt unter Al-
10 kylgruppen, Hydroxygruppen und Alkoxygruppen.

Für den Einsatz in Schritt c4) geeignete Dealkylierungsverfahren umfassen die Hydrodealkylierung, die Dampfdealkylierung oder Mischformen davon. Im Falle einer reinen Hydrodealkylierung im Sinne der Erfindung wird in die Dealkylierungszone zusätzlich
15 zum Pyrolysegasstrom molekularer Wasserstoff eingespeist, aber kein Wasser. Im Falle einer reinen Dampfdealkylierung im Sinne der Erfindung wird in die Dealkylierungszone zusätzlich zum Pyrolysegasstrom Wasser eingespeist, aber kein molekularer Wasserstoff. Das Dealkylierungsverfahren in Schritt c4) kann auch als Mischform von Hydrodealkylierung und Dampfdealkylierung ausgestaltet sein. Dann wird in die
20 Dealkylierungszone zusätzlich zum Pyrolysegasstrom sowohl Wasser als auch molekularer Wasserstoff eingespeist. Im Folgenden werden geeignete und bevorzugte Verfahrensparameter zum Teil für die Hydrodealkylierung und die Dampfdealkylierung angegeben. Der Fachmann ist mit diesen Angaben in der Lage, geeignete und bevorzugte Verfahrensparameter für eine Mischform aus Hydrodealkylierung und
25 Dampfdealkylierung zu ermitteln. Bevorzugt weist das zur Dealkylierung eingesetzte Reaktionsgas aus H_2 und H_2O dann ein Mischungsverhältnis von H_2 zu H_2O im Bereich von etwa 0,1 : 99,9 bis 99,9 : 0,1 auf. Ein speziell geeignetes Mischungsverhältnis von H_2 zu H_2O liegt im Bereich von etwa 40 : 60 bis 60 : 40.

30 Der zur Umsetzung erforderliche Wasserstoff wird im Falle der Dampfdealkylierung in situ durch Reaktion von Wasser mit (hauptsächlich organischen) Komponenten gebildet, die entweder im Eduktgemisch der Dampfdealkylierung enthalten sind oder im Laufe der Dampfdealkylierung entstehen. Exemplarisch kann hier die Entstehung von Wasserstoff aus Methan und Wasser gemäß der Gleichung $CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3 H_2$
35 genannt werden.

Bevorzugt liegt die Temperatur in der Dealkylierungszone in einem Bereich von 400 bis 900 °C, besonders bevorzugt von 500 bis 800 °C.

Bevorzugt liegt der absolute Druck in der Dealkylierungszone in einem Bereich von 1 bis 100 bar, besonders bevorzugt von 1 bis 20 bar, insbesondere von 1 bis 10 bar.

5 In einer ersten bevorzugten Ausführungsform wird der Pyrolysegasstrom in Schritt c4) einer Hydrodealkylierung unterzogen. Dazu erfolgt die Umsetzung in Schritt c4) in Gegenwart von Wasserstoff.

10 Bevorzugt liegt die Temperatur in der Dealkylierungszone für die Hydrodealkylierung in einem Bereich von 500 bis 900 °C, besonders bevorzugt von 600 bis 800 °C.

Bevorzugt liegt der absolute Druck in der Dealkylierungszone für die Hydrodealkylierung in einem Bereich von 1 bis 100 bar, besonders bevorzugt von 1 bis 20 bar.

15 Bevorzugt liegt für die Hydrodealkylierung das Einsatzmengenverhältnis von H₂ zu H₂ (stöchiometrisch) in einem Bereich von 0,02 bis 50, besonders bevorzugt von 0,2 bis 10. H₂ (stöchiometrisch) steht dabei für die Menge H₂, die theoretisch gerade für die vollständige Umsetzung der in die Dealkylierungszone zugeführten Aromaten zu Benzol benötigt wird, unter der Annahme, dass je Kernsubstituent 1 Mol H₂ abreagiert.

20 Bevorzugt liegt für die Hydrodealkylierung die Verweilzeit in der Dealkylierungszone in einem Bereich von 0,1 bis 500 s, besonders bevorzugt von 0,5 bis 200 s.

25 In einer zweiten bevorzugten Ausführungsform wird der Pyrolysegasstrom in Schritt c4) einer Dampfdealkylierung unterzogen. Dazu erfolgt die Umsetzung in Schritt c4) in Gegenwart von Wasserdampf.

30 Bevorzugt liegt die Temperatur in der Dealkylierungszone für die Dampfdealkylierung in einem Bereich von 400 bis 800 °C, besonders bevorzugt von 475 bis 600 °C, insbesondere von 525 bis 600 °C.

Bevorzugt liegt der absolute Druck in der Dealkylierungszone für die Dampfdealkylierung in einem Bereich von 1 bis 100 bar, besonders bevorzugt von 1 bis 20 bar, insbesondere von 1 bis 10 bar.

35 Bevorzugt liegt für die Dampfdealkylierung das Einsatzmengenverhältnis von H₂O zu C* in einem Bereich von 0,1 bis 20 mol/mol, besonders bevorzugt von 0,5 bis 2 mol/mol. C* steht dabei für die Stoffmenge Kohlenstoff, bestimmt durch Kohlenstoffbezogene Bilanzierung der Pyrolyse oder durch Bestimmung der Mengen der Produktausträge aus der Dampfdealkylierung mittels dem Fachmann bekannter Methoden.

Bevorzugt liegt für die Dampfdealkylierung das Molverhältnis von H_2 zu CH_4 in der Dealkylierungszone in einem Bereich von $< 50 : 1$, besonders bevorzugt von $< 25 : 1$.

- 5 Bevorzugt liegt für eine Dampfdealkylierung in Abwesenheit eines Dealkylierungskatalysators das Molverhältnis von OR (mit $R = H, Alkyl$) zu C_{gesamt} in der Dealkylierungszone in einem Bereich von $> 0,05 : 1$, besonders bevorzugt von $0,1 : 1$ bis $0,2 : 1$.

- 10 Bevorzugt liegt für eine Dampfdealkylierung in Abwesenheit eines Dealkylierungskatalysators das Verhältnis von OR (mit $R = H, Alkyl$) zu $C_{abspaltbar}$ in der Dealkylierungszone in einem Bereich von $> 0,5 : 1$, besonders bevorzugt von $1:1$ bis $10:1$, insbesondere von $1 : 1$ bis $2 : 1$.

- 15 Bevorzugt liegt für die Dampfdealkylierung WHSV in einem Bereich von $0,05$ bis $10 \text{ kg}/(L \cdot h)$, besonders bevorzugt von $0,1$ bis $2 \text{ kg}/(L \cdot h)$.

- Die Dampfdealkylierung kann in Anwesenheit oder in Abwesenheit eines Katalysators erfolgen. In einer speziellen Ausführung erfolgt die Dampfdealkylierung in Abwesenheit eines Katalysators. Ein katalysiertes Verfahren zur Dampfdealkylierung ist in
20 WO 2008/148807 A1 beschrieben. Auf dieses Dokument und die darin zitierte Literatur zu geeigneten Katalysatoren wird hier in vollem Umfang Bezug genommen. Weitere Informationen zu Katalysatortypen und Verfahrensschritten der Dampfdealkylierung können der WO 2007/051852 A1, WO 2007/051851 A1, WO 2007/051855 A2, WO 2007/051856 A1, WO 2008/135581 A1 und WO 2008/135582 A1
25 (EP 2008055585) entnommen werden, ohne sich dadurch einzuschränken. Die US 3,775,504 beschreibt, dass eine Dampfdealkylierung eigentlich aus einer Kombination von Dampfdealkylierung und Hydrodealkylierung besteht, da systemimmanent zumindest ein Teil des erzeugten Wasserstoffs gleich wieder umgesetzt wird.

- 30 Im Dealkylierungsschritt c4) wird wenigstens ein niedermolekularer aromatischer Wertstoff als Zielprodukt des erfindungsgemäßen Verfahrens gebildet. Die niedermolekularen aromatischen Wertstoffe sind bevorzugt ausgewählt unter Benzol und phenolischen Verbindungen, wie Phenol und/oder Dihydroxybenzolen.

- 35 Sie weisen insbesondere geringere Anteile an den folgenden Komponenten auf als der Pyrolyseausstrag vor der Einspeisung in den Dealkylierungsschritt c4): mono-, di-, und polyalkylierten Phenolen; Alkoxyphenolen, wie Methoxyphenolen; polyalkylierten Benzolen; Verbindungen, die zwei oder mehr aromatische Ringe enthalten. Diese Komponenten werden im Folgenden als "gering oder nicht dealkylierte Aromaten" bezeichnet.

Auftrennung des Austrags aus der Dealkylierungszone (Schritt c5))

5 Der Dealkylierungszone wird ein Austrag entnommen und einer Auftrennung unterzogen. Dabei wird als erstes Wertprodukt wenigstens ein organischer flüssiger oder verflüssigbarer Wertstoff und als zweites Wertprodukt wenigstens ein Strom erhalten, der an Komponenten angereichert ist, die leichter flüchtig sind als der organische Wertstoff. Bevorzugt wird als erstes Wertprodukt eine Aromatenzusammensetzung mit hohem Gehalt an einkernigen, gering oder nicht alkylierten Aromaten erhalten.

10

Bevorzugt wird der Austrag aus der Dealkylierungszone einer Auftrennung unter Erhalt der folgenden drei Ströme unterzogen:

15 E1) einem an einkernigen, gering oder nicht alkylierten Aromaten angereicherten Strom,

E2) einem an gering oder nicht dealkylierten Aromaten angereicherten Strom,

20 E3) einem an leichter als E1) und E2) flüchtigen Nebenprodukten angereicherten Strom.

Gegebenenfalls kann der Austrag aus der Dealkylierungszone einer Auftrennung unter Erhalt weiterer Ströme unterzogen werden, wie z. B. einem wasserhaltigen Strom.

25 Strom E1) ist das in dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte erste Wertprodukt. Bevorzugt handelt es sich bei E1) um eine Aromatenzusammensetzung mit hohem Gehalt an einkernigen, gering oder nicht alkylierten Aromaten. Ergänzend dazu kann Strom E1) einer weiteren Aufarbeitung unter Erhalt der erfindungsgemäß hergestellten Aromatenzusammensetzung unterzogen werden.

30

Der Strom E1) enthält, bezogen auf die Gesamtmenge von E1), vorzugsweise wenigstens 70 Gew.-%, besonders bevorzugt wenigstens 80 Gew.-%, insbesondere wenigstens 90 Gew.-%, an einkernigen Aromaten.

35 Der Strom E1) enthält, bezogen auf die Gesamtmenge von E1), vorzugsweise höchstens 30 Gew.-%, besonders bevorzugt höchstens 20 Gew.-%, insbesondere höchstens 10 Gew.-%, an gering oder nicht dealkylierten Aromaten.

Wie eingangs erwähnt, bezeichnet im Rahmen der Erfindung "Dealkylierung" auch den Austausch von Substituenten, die von Alkylgruppen verschieden sind (wie Alkoxygruppen, Aryloxygruppen, Hydroxygruppen, etc.), durch Wasserstoff. Je nach Zusammensetzung der zur Dealkylierung eingesetzten Aromaten, weist Strom E1) dann auch einen hohen Gehalt an Aromaten auf, bei denen ein von Alkylgruppen verschiedener Substituent durch Wasserstoff ersetzt wurde. Speziell weist Strom E1) einen hohen Gehalt an gering alkoxylierten oder nicht alkoxylierten Aromaten auf.

Der Strom E2) enthält, bezogen auf die Gesamtmenge von E2), vorzugsweise wenigstens 70 Gew.-%, besonders bevorzugt wenigstens 80 Gew.-%, insbesondere wenigstens 90 Gew.-%, an gering oder nicht dealkylierten Aromaten.

Der Strom E2) kann einer weiteren Auftrennung unter Erhalt einer Fraktion unterzogen werden, die an Verbindungen angereichert ist, die sich unter den Verfahrensbedingungen im Wesentlichen nicht dealkylieren lassen. Bevorzugt wird dann diese an dealkylierungsresistenten Verbindungen angereicherte Fraktion als Abgasstrom in das Zellstoffverfahren zurückgeführt.

Der Strom E3) enthält Komponenten, die z. B. ausgewählt sind unter nicht aromatischen Kohlenwasserstoffen, speziell Methan, Wasserstoff, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid und Mischungen davon. Zusätzlich enthält der Strom E3) in der Regel schwefelhaltige Nebenprodukte aus dem Kraft-Prozess. Dazu zählt speziell H₂S.

Vorzugsweise wird der Strom E3) zumindest teilweise als Abgasstrom in das Zellstoffverfahren zurückgeführt. In einer speziellen Ausführungsform wird der Strom E3) zumindest teilweise zur Herstellung von Synthesegas eingesetzt. Das so erhaltene Synthesegas oder ein daraus hergestellter wasserstoffreicher Gasstrom kann seinerseits zumindest teilweise als Abgasstrom in das Zellstoffverfahren zurückgeführt werden.

Als Verfahren zur Auftrennung können die allgemein bekannten thermischen Trennverfahren eingesetzt werden.

Bevorzugt umfasst die Auftrennung des Austrags aus der Dealkylierungszone in Schritt c5) eine Absorption. Bei der Absorption wird der gasförmige Austrag aus der Dealkylierungszone mit einem Lösungsmittel (Absorptionsmittel) in Kontakt gebracht, wobei ein Teil der in dem Gasstrom enthaltenen Komponenten absorbiert und somit abgetrennt wird.

Die Absorption wird in einer geeigneten Vorrichtung durchgeführt, z. B. einer Gegenstromkolonne, Blasensäule, etc. Bevorzugt wird die Absorption in einer Gegenstromkolonne durchgeführt.

- 5 Die Absorption kann ein- oder mehrstufig ausgestaltet sein.

Bevorzugt wird zur Absorption ein Lösungsmittel (unbeladen: Absorbens, beladen: Absorbat) eingesetzt, in dem die bei der Dealkylierung erhaltenen Aromaten in einer ausreichenden Menge löslich sind und die davon verschiedenen leicht flüchtigen Nebenprodukte im Wesentlichen nicht löslich sind. Dabei werden zusammen mit den einkernigen, gering oder nicht alkylierten Aromaten (= Zielprodukt) auch die gering oder nicht dealkylierten zumindest teilweise absorbiert.

10

Bei der Absorption wird somit zum einen ein mit Aromaten beladenes Absorbat enthalten. Die in dem Absorbat enthaltenen aromatischen Komponenten entsprechen von ihrer Zusammensetzung der Summe der Aromaten in den Strömen E1) und E2) zuzüglich gegebenenfalls im Absorptionsmittel enthaltener Aromaten. Die in dem verbleibenden Gasstrom enthaltenen Komponenten entsprechen von ihrer Zusammensetzung dem Strom E3). Gewünschtenfalls kann der Gasstrom einem zusätzlichen Reinigungsschritt zur Entfernung von Aromaten unterzogen werden. Diese können dann wieder mit den in dem abgetrennten Lösungsmittel enthaltenen Aromaten zur gemeinsamen Aufarbeitung vereinigt werden. In der Regel ist eine solche Isolierung von Aromaten aus dem abgetrennten Gasstrom jedoch nicht erforderlich.

15

20

- 25 In einer bevorzugten Ausführung umfasst die Auftrennung des Austrags aus der Dealkylierungszone in Schritt c5) die folgenden Teilschritte:

c51) Inkontaktbringen des Austrags aus der Dealkylierungszone mit einem Absorptionsmittel unter Erhalt eines an Aromaten angereicherten Absorbats und eines an Aromaten angereicherten Gasstroms E3),

30

c52) Auftrennung des Absorbats in einen an einkernigen, gering oder nicht alkylierten Aromaten angereicherten Strom E1), einen an gering oder nicht dealkylierten Aromaten angereicherten Strom E2) und gegebenenfalls einen das Absorptionsmittel enthaltenden Strom,

35

c53) falls vorhanden, Zurückführung des das Absorptionsmittel enthaltenden Stroms in den Schritt c51),

c54) gegebenenfalls Zurückführung wenigstens eines Teils des Stroms E2) in die Dealkylierungszone von Schritt c4).

5 Bevorzugt weist das Absorptionsmittel einen Siedepunkt auf, der oberhalb der Komponenten des Stroms E1 liegt. Wird die Dealkylierung so betrieben, dass dabei überwiegend Benzol entsteht, so beträgt der Siedepunkt bei Normaldruck des Absorptionsmittels bevorzugt mindestens 85° C; wird die Dealkylierung so betrieben, dass dabei mindestens teilweise Phenol entsteht, so beträgt der Siedepunkt bei Normaldruck des Absorptionsmittels bevorzugt mindestens 187° C.

10

In einer ersten geeigneten Ausführungsform wird ein Absorptionsmittel eingesetzt, das von den Komponenten der Ströme E1) und E2) verschieden ist. Bevorzugt weist das Absorptionsmittel einen Siedepunkt auf, der oberhalb der Komponenten des Stroms D1 liegt. Des Weiteren bevorzugt weist das Absorptionsmittel ein hohes Lösungsvermögen für die im Dealkylierungsschritt gebildeten Aromaten auf. Geeignete Lösungsmittel sind 15 z. B. aliphatische, cycloaliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe, aliphatische, cycloaliphatische und aromatische Alkohole, Amide wie N-Methylpyrrolidon oder Dimethylformamid. Aliphatische, cycloaliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe weisen vorzugsweise eine Kohlenstoffatomanzahl von wenigstens 6 auf. Aliphatische, 20 cycloaliphatische und aromatische Alkohole weisen vorzugsweise eine Kohlenstoffatomanzahl von wenigstens 4 auf.

Wenn ein Absorptionsmittel eingesetzt wird, das von den Komponenten der Ströme E1) und E2) verschieden ist, umfasst die Auftrennung des Austrags aus der Dealkylierungszone in Schritt c5) vorzugsweise die folgenden Teilschritte: 25

c51) Inkontaktbringen des Austrags aus der Dealkylierungszone mit einem Absorptionsmittel unter Erhalt eines an Aromaten angereicherten Absorbats und eines an Aromaten abgereicherten (bzw. eines an leichter als E1 und E2 flüchtigen Nebenprodukten angereicherten) Gasstroms E3), 30

c52) Auftrennung des Absorbats in einen an einkernigen, gering oder nicht alkylierten Aromaten angereicherten Strom E1), einen an gering oder nicht dealkylierten Aromaten angereicherten Strom E2) und einen das Absorptionsmittel enthaltenden Strom, 35

c53) Zurückführung des das Absorptionsmittel enthaltenden Stroms in den Schritt e1),

c54) gegebenenfalls Zurückführung wenigstens eines Teils des Stroms E2) in die Dealkylierungszone von Schritt c4).

5 In einer besonders bevorzugten Variante wird als Absorptionsmittel eine Aromatenzusammensetzung eingesetzt, die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlich ist. Dabei handelt es sich speziell um ein Gemisch von in der Dealkylierung nicht oder unvollständig umgesetzten Aromaten. In einer besonders bevorzugten Variante wird als Absorptionsmittel eine Aromatenzusammensetzung eingesetzt, deren Zusammensetzung weitgehend dem Strom E2 oder einem Gemisch aus E1 und E2 entspricht.

10

Wenn ein Absorptionsmittel eingesetzt wird, dessen Zusammensetzung weitgehend oder vollständig dem Strom E2 oder einem Gemisch aus E1 und E2 entspricht, umfasst die Auftrennung des Austrags aus der Dealkylierungszone in Schritt c5) vorzugsweise die folgenden Teilschritte:

15

c51) Inkontaktbringen des Austrags aus der Dealkylierungszone mit einem Absorptionsmittel unter Erhalt eines an Aromaten angereicherten Absorbats und eines an Aromaten abgereicherten Gasstroms E3),

20

c52) Auftrennung des Absorbats in einen an einkernigen, gering oder nicht alkylierten Aromaten angereicherten Strom E1) und einen an gering oder nicht dealkylierten Aromaten angereicherten Strom E2),

25

c54) gegebenenfalls Zurückführung wenigstens eines Teils des Stroms E2) in die Dealkylierungszone von Schritt c4).

Bei dieser Variante kann das Lösungsmittel gewonnen werden durch Teilkondensation des Stromes aus der Dealkylierung oder eines Gasstromes aus einer der Dealkylierung nachgeschalteten Schwersieder-Vorabtrennung. Hier kann es vorteilhaft sein, zwischen die genannte Teilkondensation und die Absorption noch eine weitere Teilkondensation zu schalten, in der insbesondere Wasser auskondensiert wird. Auch bei dieser Variante findet zusammen mit der Absorption von Wertprodukt eine zumindest teilweise Absorption der nicht oder unvollständig umgesetzten Aromaten statt. D. h. auch in dieser Variante entsprechen die in dem Absorbat enthaltenen aromatischen Komponenten von ihrer Zusammensetzung der Summe der Aromaten der Ströme E1) und E2).

30

35

In Schritt c52) wird das an Aromaten angereicherte Absorbat vorzugsweise destillativ aufgetrennt. Das dabei zurückgewonnene Lösungsmittel wird, gegebenenfalls nach

Abtrennung von absorbiertem Wasser, in die Absorption (Schritt c51)) zurückgeführt. Die Aromaten werden weiter verarbeitet wie zuvor und im Folgenden beschrieben.

5 Bevorzugt wird in Schritt c52) das an Aromaten angereicherte Absorbat in wenigstens einer Kolonne ("Regenerationskolonne") destillativ aufgetrennt. Bevorzugt werden die Destillationsbedingungen so gewählt werden, dass als Kopfprodukt im Wesentlichen gering oder nicht alkylierte Aromaten und, falls vorhanden, Wasser, und als Sumpfprodukt im Wesentlichen die gering oder nicht dealkylierten Aromaten anfallen.

10 Es versteht sich, dass bei der destillativen Auftrennung in Schritt c52) die Sumpftemperatur so gering gewählt wird, dass unerwünschte Nebenreaktionen des Sumpfprodukts im Wesentlichen vermieden werden. Dies kann insbesondere durch Einstellen eines geeigneten Kolonnendrucks und/oder den Leichtsiedergehalt im Sumpf erreicht werden (der Leichtsiedergehalt kann durch eine nachgeschaltete Strippung weiter verringert
15 werden).

Das bei der Destillation in Schritt c52) anfallende Kopfprodukt enthält das Zielprodukt des erfindungsgemäßen Verfahrens. Es kann entweder unmittelbar als Strom E1) abgezogen oder einer weiteren Aufarbeitung unterzogen werden. Im Kopfprodukt enthal-
20 tenes Wasser kann nach bekannten Verfahren abgetrennt werden. Dazu kann das Kopfprodukt nach Kondensation der Brüden aus der Destillation einem Phasenscheider zur Wasserabtrennung zugeführt werden. Das resultierende Wasser wird als weite-
25 rer Strom aus dem Verfahren ausgeschleust. Die organische Phase aus dem Phasenscheider kann entweder zumindest teilweise als Strom E1) abgezogen oder einer weite-
ren Aufarbeitung unterzogen werden. Die organische Phase aus dem Phasenscheider kann teilweise als Rücklauf auf die Kolonne zurückgeführt und/oder einer weiteren destillativen Aufarbeitung unterzogen werden. Diese dient vorzugsweise der Entfer-
nung von noch enthaltenem Wasser und/oder von unerwünschten organischen Kom-
ponenten.

30 Das bei der Destillation in Schritt c52) anfallende Sumpfprodukt enthält die bei der Dealkylierung nicht oder nicht ausreichend umgesetzten Aromaten, d. h. es ist an gering oder nicht dealkylierten Aromaten angereichert. Es kann entweder unmittelbar als Strom E2) abgezogen oder einer weiteren Aufarbeitung unterzogen werden. Bevorzugt
35 wird das bei der Destillation in Schritt c52) anfallende Sumpfprodukt in mindestens zwei Teilströme aufgeteilt. Vorzugsweise wird ein erster Teilstrom in Schritt e) der absorptiven Auftrennung des Austrags aus der Dealkylierungszone als Absorptionsmittel zurückgeführt. Dazu wird dieser Teilstrom, soweit erforderlich, auf eine geeignete Temperatur gekühlt. Ein zweiter Teilstrom wird als Strom E2) abgezogen. Der Strom

E2) kann vor der Rückführung in die Dealkylierungszone von Schritt c4) einer Abtrennung von Bestandteilen, die nicht zum Strom D2) gehören, unterzogen werden. Dies ist z. B. dann vorteilhaft, falls ein Absorptionslösungsmittel verwendet wird, das nicht als Zwischenprodukt des erfindungsgemäßen Verfahrens anfällt. Es ist zudem vorteilhaft, an dieser Stelle von Strom E2) noch einen Purgestrom abzuziehen und z. B. in eine Verbrennungsvorrichtung zu führen, um die Anreicherung von unter den Bedingungen der Dealkylierung nicht oder langsam reagierenden Komponenten zu verringern.

Der Strom E2) wird vor seiner Einspeisung in die Dealkylierung vorzugsweise einer Verdampfung unterzogen. Eine bevorzugte Variante ist in Figur 2 wiedergegeben und der zugehörigen Figurenbeschreibung erläutert.

Synthesegasherstellung

In dem erfindungsgemäßen Verfahren kann als weiteres Wertprodukt Synthesegas hergestellt werden. In einer speziellen Ausführung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die in Schritt c) (speziell in Schritt c3)) isolierte, an Aromaten angereicherte Fraktion C2) zumindest teilweise zur Herstellung von Synthesegas eingesetzt. Es ist auch möglich, einen Abgasstrom aus dem Aufschluss (speziell aus Schritt c2)) und/oder der Dealkylierung (speziell aus Schritt c4)) bei der Synthesegasherstellung einzusetzen. Dabei kann es sich z. B. um ein Abbrandgas aus der Verbrennung schwer flüchtiger Komponenten handeln. Durch die Einspeisung eines solchen Abgasstroms kann das H₂/CO-Verhältnis des Synthesegases verringert werden.

Die Synthesegasherstellung umfasst vorzugsweise die folgenden Stufen:

- eine Reformierungsstufe,
- eine Konvertierungsstufe (in die nötigenfalls noch zusätzliches Wasser geführt wird), in der die Wassergas-Shift-Reaktion ($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_2 + \text{CO}_2$) abläuft,
- gegebenenfalls eine Stufe zur teilweisen Abtrennung von Sauergasen, wie z. B. CO₂.

Die Ausführung der Synthesegas-Erzeugung entspricht dabei dem Stand der Technik, wie er z. B. in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Artikel "Gas Production", DOI: 10.1002/14356007.a12_169.pub2, beschrieben ist.

In einer bevorzugten Variante wird das in dem erfindungsgemäßen Verfahren erzeugte Synthesegas (nötigenfalls nach weiteren an sich bekannten Reinigungsschritten zur Entfernung von Wasser, schwefelhaltigen Komponenten, CO₂, etc.) vollständig oder teilweise einer Verwendung in mindestens einem Verfahren, das Wasserstoff, CO oder

Mischungen aus beiden verbraucht, eingesetzt. Dazu zählen z. B. eine Hydrierung, Hydroformylierung, Carbonylierung, Methanolsynthese, Synthese von Kohlenwasserstoffen nach Fischer-Tropsch, etc.

- 5 In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird ein in dem Verfahren erzeugter synthese-gashaltiger Strom oder ein aus dem Synthesegas hergestellter, an Wasserstoff angereicherter Strom in den Aufschluss (speziell in Schritt c2) und/oder in die Dealkylierung (speziell in Schritt c4)) eingespeist. Eine Anreicherung des Synthesegases an Wasserstoff kann, wie zuvor beschrieben, durch Wasser-
10 gas-Shift-Reaktion erfolgen.

- Bevorzugt wird ein in dem Verfahren erzeugter synthese-gashaltiger Strom oder ein aus dem Synthesegas hergestellter, an Wasserstoff angereicherter Strom in die Dealkylierung in Schritt c4) eingespeist. Der besondere Vorteil dieser Variante ist, dass der Anteil von Phenol(en) an den Produkten der Dealkylierung höher ist als bei der reinen
15 Dampfdealkylierung, d. h. ohne Wasserstoffzufuhr. Dieser Vorteil ergibt sich insgesamt bei der Dealkylierung in Gegenwart von Wasserstoff. Die höhere Phenolbildung stellt einen wirtschaftlichen Vorteil dar, da Phenol ein hochwertigerer Wertstoff ist als sauerstofffreie Aromaten, wie Benzol. Zudem ist Wasserstoff, der nicht im erfindungsgemä-
20 ßen Verfahren hergestellt wird, kostspieliger und in vielen Fällen nicht oder nur mit hohem Aufwand verfügbar, vor allem dann, wenn die Dealkylierung abseits eines chemischen Verbundstandorts durchgeführt werden soll.

Rückführung und Verwertung des Abgasstroms (Schritt d))

- 25 Ziel des Zellstoffprozesses ist die möglichst vollständige Rückgewinnung der Prozesschemikalien und die möglichst vollständige thermische Verwertung der bei der Herstellung weiterer organischer Wertstoffe nicht verwertbaren organischen Bestandteile. In der Zellstoffproduktion dient die Verbrennung der Schwarzlauge der Erzeugung von
30 Strom und Prozesswärme, die einen erheblichen Teil des Energiebedarfs in der Zellstoff- und Papierproduktion decken.

- Die Erfindung stellt ein vorteilhaftes integriertes Verfahren zur Verfügung, in dem bei der Herstellung organischer Wertstoffe gewonnene Abgasströme in eine Vorrichtung
35 des Zellstoffprozesses geführt und darin verwertet werden. Bevorzugt handelt es sich dabei um eine thermische Verwertung im Rahmen einer Verbrennung. Dazu wird bevorzugt wenigstens ein Abgasstrom in die Ablaugeverbrennung (recovery boiler) geführt. Dabei erfolgt vorzugsweise die Gewinnung des organischen flüssigen oder verflüssigbaren Wertstoffs in örtlicher Nähe zum Standort der Zellstoffherstellung. Bevor-

zugt finden die Gewinnung des organischen flüssigen oder verflüssigbaren Wertstoffs und der Zellstoffprozess in einem Abstand von höchstens 10 km, besonders bevorzugt höchstens 5 km, insbesondere höchstens 1 km, statt. Somit wird der Aufwand für den Transport des Abgasstroms (bevorzugt über eine Rohrleitung) gering gehalten. Diese Ausführung hat den Vorteil, dass keine zusätzlichen Einrichtungen für die Behandlung bzw. Verwertung der Abgase benötigt werden, nämlich für die Verbrennung (gilt speziell für leichter als der organische Wertstoff flüchtige Komponenten aus der Dealkylierung und das Synthesegas), die Dampf- oder Stromerzeugung und die Rauchgasentschwefelung. Letzteres ist besonders bedeutend, weil das Kraft-Lignin bis zu 5 Prozent Schwefel, bezogen auf den Feststoffgehalt, enthält, der, chemisch gebunden, in den Abgasströmen anfällt.

Figurenbeschreibung

15 Eine bevorzugte Ausführungsform der Behandlung der Schwarzlauge nach dem erfindungsgemäßen Verfahrens ist in Bild 1 dargestellt.

Ein Schwarzlauge-Ausgangsmaterial (1), speziell eine ligninangereicherte Fraktion aus der Schwarzlauge (1), wird einem Aufschluss unterzogen.

20

Ein dabei anfallender Abgasstrom (2) wird optional dem Zellstoffprozess, bevorzugt dem Recovery Boiler, zugeführt.

Das Aufschlussprodukt (3) wird optional einer Auftrennung und/oder Behandlung unterzogen, wobei ein an Aromaten angereicherter Strom (6) und ein an Aromaten abgereicherter Strom (4) erhalten werden. Optional wird der an Aromaten abgereicherte Strom (4) zumindest teilweise als Abgasstrom (5) in das Zellstoffverfahren zurückgeführt. Des Weiteren kann der Strom (4) zumindest teilweise einer Reformierung/Konvertierung zur Synthesegasherstellung zugeführt werden.

30

Das Aufschlussprodukt (3) oder der daraus erhaltene an Aromaten angereicherte Strom (6) wird zusammen mit einem Hydriergasstrom (7) in eine Dealkylierungseinheit geführt. Der Austrag aus der Dealkylierungszone (8) wird einer Auftrennung in die folgenden 3 Ströme unterzogen:

- 35
- Wertprodukt (Strom (9)), ein Stoff bzw. Stoffgemisch, das durch die oben beschriebene Dealkylierung entstanden ist,
 - nicht oder unvollständig dealkyliertes Produkt (Strom (10)), dieses enthält Stoffe, die nicht oder in geringerem Umfang als das Wertprodukt dealkyliert worden sind;

- Strom (11), der leicht flüchtige Nebenprodukte enthält. Diese sind ausgewählt unter Methan und anderen Kohlenwasserstoffen, H_2O , CO , CO_2 und schwefelhaltigen Nebenprodukten, vor allem H_2S

5 Optional wird vom in der Auftrennung ein Wasserstrom (Wasser) abgetrennt und ausgeschleust.

Strom (9) wird, gegebenenfalls nach einer weiteren Aufarbeitung, als Produktstrom abgezogen.

10

Der an nur gering oder nicht dealkylierten Aromaten angereicherte Strom (10) wird über eine Verdampfung wieder der Dealkylierung zugeführt. Eine bevorzugte Ausführung der Verdampfung ist in Figur 2 abgebildet und weiter unten beschrieben. Alternativ dazu kann der Strom (10) zumindest teilweise als Abgas in das Zellstoffverfahren

15 zurückgeführt werden. Dazu kann der Strom (10) einer weiteren Auftrennung unterzogen werden, wobei eine Fraktion erhalten wird, die an Verbindungen angereichert ist, die sich im Wesentlichen nicht dealkylieren lassen (nicht eingezeichnet).

20

Der die leichtflüchtigen Nebenprodukte enthaltende Strom (11) aus der Auftrennung wird zumindest teilweise als Abgasstrom in das Zellstoffverfahren zurückgeführt. Bevorzugt wird der Strom (11) einer Verbrennung im Rahmen des Zellstoffprozesses zugeführt. Dazu zählt insbesondere die Ablaugeverbrennung (recovery boiler). Diese Ausführung hat den Vorteil, dass keine zusätzlichen Apparate für die Dampf- oder Stromerzeugung oder die Rauchgasentschwefelung benötigt werden. In einer anderen Variante wird der Verbrennung eine Entschwefelung, z. B. in Form einer Schwefelwasserstoff entfernenden Gaswäsche, gefolgt von einer Umwandlung des H_2S in elementaren Schwefel (z. B. Claus-Prozess), vorgeschaltet.

25

30

Alternativ dazu kann der Strom (11) oder ein von diesem abgezweigter Teilstrom (12) einer Reformierung/Konvertierung zur Herstellung von Synthesegas zugeführt werden. Dabei werden, gegebenenfalls unter Einspeisung eines Wasser oder Sauerstoff enthaltenden Stroms (optionaler Strom (13)), die in Strom (11) enthaltenen organischen Komponenten zu einem CO und H_2 enthaltenden Synthesegas (14) umgewandelt.

35

Sofern es sich bei der Dealkylierung um eine Hydrodealkylierung handelt, kann ein aus der Synthesegas-Erzeugung erhaltener wasserstoffhaltiger Strom (15) in die Dealkylierung geführt werden.

Sofern zum Aufschluss Wasserstoff eingesetzt wird, kann ein aus der Synthesegas-
Erzeugung erhaltener wasserstoffhaltiger Strom (16) in den Aufschluss geführt werden.

5 Es ist auch möglich, anderweitig nicht benötigtes Synthesegas als Abgasstrom in das
Zellstoffverfahren zurückzuführen.

Figur 2 zeigt die Verdampfung eines aromatenhaltigen Stroms, wie er z. B. bei der ab-
sorbiven und destillativen Auftrennung des Austrags aus der Dealkylierungszone als
Strom E2) (in Figur 1 mit (10) bezeichnet) anfällt. Strom (10) wird vor der Rückführung
10 in die Dealkylierung vorzugsweise einer Verdampfung unterzogen, wie sie in Figur 2
dargestellt ist.

Der Aromatenstrom (10) wird in Apparat A auf eine Temperatur vorgewärmt, bei der in
flüssiger Phase noch keine nennenswerte Zersetzung stattfindet. Dieser vorgewärmte
15 Strom (Strom 100) wird in einem Apparat B mit einem gasförmigen Strom 200 zusam-
mengeführt, dessen Menge, Temperatur und Zusammensetzung so gewählt sind, dass
der Strom 100 teilweise oder vollständig verdampft wird. Der Strom 200 enthält Reak-
tanden der Dealkylierung, d. h. im Falle der Dampfdealkylierung Wasserdampf und im
Falle der Hydrodealkylierung ein Wasserstoff enthaltendes Gas (Strom (5) in Figur 1).
20 Die Mengen der Ströme 100 und 200 werden so eingestellt, dass sich in dem Apparat
B verlassenden Strom 300 eine für die gewählte Art der Dealkylierung günstige Zu-
sammensetzung ergibt.

Bei Apparat B handelt es sich um einen Flüssig-Gas-Kontaktapparat, wie er aus dem
25 Stand der Technik bekannt ist. Apparat B kann z. B. als Behälter mit Strahldüse oder
Kolonne ausgeführt sein, wobei Strom 100 von oben zugeführt wird, Flüssigkeit und
Gas werden im Gleich- oder Gegenstrom geführt, im unteren Teil kann gegebenenfalls
ein schwerflüchtiger Rückstand (Strom 250) abgezogen werden. Alternativ kann Appa-
rat B auch als Wirbelschicht ausgeführt werden. Über das extern beheizte Wirbelgut
30 lässt sich effizient zusätzliche Energie in den Strom 100 eintragen.

In einer bevorzugten Variante wird Strom 300 aufgeteilt in die Ströme 400 und 500,
wobei Strom 400 zur Dealkylierung (D) und Strom 500 über einen Wärmeübertrager C
in Apparat B zurückgeführt wird. Diese Variante erlaubt die Begrenzung der Tempera-
35 turen der Ströme 100, 200 und 500 (nach Wärmeübertrager) auf Grenzwerte, die sich
aus der Verfügbarkeit der Wärmequellen, der thermischen Stabilität der Stoffe und der
Stabilität der Werkstoffe ergeben. Der entlang der Ströme 300, 400 und 500 naturge-
mäß entstehende Druckverlust kann durch eine geeignete Einrichtung zur Verdichtung
ausgeglichen werden. Hierfür können allgemein bekannte Verdichter oder Ventilatoren

eingesetzt werden, es ist aber auch möglich, den Apparat B vollständig oder teilweise als Flüssigkeitsstrahl-Ventilator auszuführen, wobei Strom 100 als Treibmedium verwendet wird. In diesem Fall kann, sofern die Menge von Strom 100 nicht für die benötigte Verdichtungsleistung ausreicht, Flüssigkeit über Apparat B im Kreislauf gefahren
5 werden.

Patentansprüche

1. Integriertes Verfahren zur Herstellung von Zellstoff und wenigstens eines organischen flüssigen oder verflüssigbaren Wertstoffs, bei dem man
- 5
- a) ein lignocellulosehaltiges Ausgangsmaterial bereitstellt und einem Aufschluss mit einem wässrig-alkalischen Behandlungsmedium unterzieht,
- b) aus dem aufgeschlossenen Material eine an Cellulose angereicherte Fraktion und eine an Cellulose abgereicherte Schwarzlauge isoliert,
- 10
- c) die Schwarzlauge einer Behandlung unter Erhalt wenigstens eines organischen flüssigen oder verflüssigbaren Wertstoffs und wenigstens eines Abgasstroms unterzieht,
- 15
- d) wenigsten einen der Abgasströme aus Schritt c) in das Verfahren zur Herstellung von Zellstoff zurückführt und verwertet.
2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das in Schritt a) eingesetzte Behandlungsmedium NaOH und wenigstens eine schwefelhaltige Verbindung, vorzugsweise Na₂S und/oder NaHS, in einem wässrigen Medium enthält.
- 20
3. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei in Schritt b) die Isolierung der an Cellulose angereicherten Fraktion und der an Cellulose abgereicherten Schwarzlauge durch Filtration, Zentrifugieren, Extraktion, Fällung, Destillation, Strippen oder eine Kombination davon, erfolgt.
- 25
4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei in Schritt b) aus dem aufgeschlossenen Material eine Schwarzlauge isoliert wird, die wenigstens eine Komponente enthält, die ausgewählt ist unter
- 30
- Lignin;
 - Hemicellulose;
 - optional Cellulose;
 - optional von Lignin, Hemicellulose und Cellulose verschiedenen organischen Komponenten;
 - optional anorganischen Bestandteile aus dem lignocellulosehaltigen Ausgangsmaterial;
 - anorganischen Aufschlusschemikalien;
- 35
- und Mischungen davon.
- 40

5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei man aus der Schwarzlaugung in Schritt c) zuerst zumindest einen Teil der von Lignin verschiedenen Verbindungen entfernt, wobei eine ligninangereicherte Fraktion erhalten wird.
- 5
6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei man die Schwarzlaugung oder eine daraus erhaltene ligninangereicherte Fraktion zur Behandlung in Schritt c) einem Aufschluss und gegebenenfalls das erhaltene aufgeschlossene Material einer Dealkylierung unterzieht.
- 10
7. Verfahren nach Anspruch 6, wobei die Schwarzlaugung oder die daraus erhaltene ligninangereicherte Fraktion zum Aufschluss einer Pyrolyse unterzogen wird und die unter den Pyrolysebedingungen erhaltenen, nicht verdampfenden Komponenten zur Gewinnung des Abgasstroms eingesetzt werden.
- 15
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 oder 7, wobei die Schwarzlaugung oder die daraus erhaltene ligninangereicherte Fraktion zum Aufschluss einer Pyrolyse unterzogen wird und das erhaltene Aufschlussprodukt einer Auftrennung unterzogen wird, wobei eine an organischen flüssigen oder verflüssigbaren Wertstoffen angereicherte Fraktion resultiert, die zumindest teilweise als Abgasstrom eingesetzt wird.
- 20
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 8, wobei man die Schwarzlaugung oder eine daraus erhaltene ligninangereicherte Fraktion zur Behandlung in Schritt c) einem Aufschluss und das erhaltene aufgeschlossene Material einer Dealkylierung unterzieht, der Dealkylierungszone einen Austrag entnimmt und einer Auftrennung unterzieht, wobei wenigstens ein organischer flüssiger oder verflüssigbarer Wertstoff und wenigstens ein an leichter als der organische Wertstoff flüchtigen Komponenten angereicherter Strom erhalten wird und dieser Strom zumindest teilweise als Abgasstrom eingesetzt wird.
- 25
- 30
10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei ein in dem Verfahren hergestelltes Synthesegas zumindest teilweise als Abgasstrom eingesetzt wird.
- 35
11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem man in Schritt c):

- c1) gegebenenfalls aus der Schwarzlauge zumindest einen Teil der von Lignin verschiedenen Verbindungen entfernt, wobei eine ligninangereicherte Fraktion erhalten wird,
- 5 c2) die Schwarzlauge oder die in Schritt c1) erhaltene ligninangereicherte Fraktion einem Aufschluss unterzieht,
- c3) gegebenenfalls das in Schritt c2) erhaltene, aufgeschlossene Material in wenigstens eine an Aromaten angereicherte Fraktion C1) und wenigstens
10 eine an Aromaten abgereicherte Fraktion C2) auftrennt,
- c4) das Aufschlussprodukt aus Schritt c2) oder die an Aromaten angereicherte Fraktion C1) aus Schritt c3) in eine Dealkylierungszone einspeist und in Gegenwart von Wasserstoff und/oder Wasserdampf umsetzt,
15
- c5) der Dealkylierungszone einen Austrag entnimmt und einer Auftrennung unterzieht, wobei wenigstens ein organischer flüssiger oder verflüssigbarer Wertstoff und wenigstens ein an leichter als der organische Wertstoff flüchtigen Komponenten angereicherter Strom erhalten wird.
20
12. Verfahren nach Anspruch 11, wobei der Aufschluss der Schwarzlauge oder einer ligninangereicherten Fraktion davon in Schritt c2) eine Pyrolyse umfasst.
13. Verfahren nach Anspruch 12, wobei in Schritt c3) die Auftrennung in wenigstens
25 eine an Aromaten angereicherte Fraktion C1) und wenigstens eine an Aromaten abgereicherte Fraktion C2) eine Absorption umfasst.
14. Verfahren nach Anspruch 11, wobei in Schritt c2) die Schwarzlauge oder eine ligninangereicherte Fraktion davon einem Aufschluss in flüssiger Phase unterzogen wird.
30
15. Verfahren nach Anspruch 14, wobei in Schritt c3) die Auftrennung in wenigstens eine an Aromaten angereicherte Fraktion C1) und wenigstens eine an Aromaten abgereicherte Fraktion C2) eine Extraktion und/oder eine Destillation umfasst.
35
16. Verfahren nach Anspruch 15, wobei die Auftrennung in wenigstens eine an Aromaten angereicherte Fraktion C1) und wenigstens eine an Aromaten abgereicherte Fraktion C2) in Schritt c3) die folgenden Teilschritte umfasst:

- c31) Extraktion des in Schritt c2) erhaltenen Aufschlussprodukts unter Erhalt eines an Aromaten angereicherten Extrakts und eines an Aromaten abgereicherten Rückstands,
- 5 c32) gegebenenfalls Auftrennung des Extrakts in eine an Extraktionsmittel angereicherte und an Aromaten abgereicherte Fraktion und eine an Aromaten angereicherte und an Extraktionsmittel abgereicherte Fraktion,
- 10 c33) Einspeisen des in Schritt c31) erhaltenen, an Aromaten angereicherten Extrakts oder der in Schritt c32) erhaltenen, an Aromaten angereicherten Fraktion in den Schritt c4).
17. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 16, wobei die in Schritt c3) isolierte, an Aromaten abgereicherte Fraktion C2) zumindest teilweise zur Herstellung von
- 15 Synthesegas eingesetzt wird.
18. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 17, wobei die Umsetzung in Schritt c4) eine Hydrodealkylierung oder eine Dampfdealkylierung oder eine Mischform davon umfasst.
- 20 19. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 18, wobei die Temperatur in der Dealkylierungszone in einem Bereich von 400 bis 900 °C, bevorzugt von 500 bis 800 °C, liegt.
- 25 20. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 19, wobei der absolute Druck in der Dealkylierungszone in einem Bereich von 1 bis 100 bar, besonders bevorzugt von 1 bis 20 bar, liegt.
- 30 21. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 20, wobei der Austrag aus der Dealkylierungszone in Schritt c5) einer Auftrennung unter Erhalt der folgenden drei Ströme unterzogen wird:
- E1) einem an einkernigen, gering oder nicht alkylierten Aromaten angereicherten Strom,
- 35 E2) einem an gering oder nicht dealkylierten Aromaten angereicherten Strom,
- E3) einem an flüchtigen Nebenprodukten, die leichter als E1) und E2) sind, angereicherten Strom.

22. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Auftrennung des Austrags aus der Dealkylierungszone in Schritt c5) eine Absorption umfasst.
- 5 23. Verfahren nach Anspruch 22, wobei die Auftrennung des Austrags aus der Dealkylierungszone in Schritt c5) die folgenden Teilschritte umfasst:
- 10 c51) Inkontaktbringen des Austrags aus der Dealkylierungszone mit einem Absorptionsmittel unter Erhalt eines an Aromaten angereicherten Absorbats und eines an Aromaten abgereicherten Gasstroms E3),
- 15 c52) Auftrennung des Absorbats in einen an einkernigen, gering oder nicht alkylierten Aromaten angereicherten Strom E1), einen an gering oder nicht dealkylierten Aromaten angereicherten Strom E2) und gegebenenfalls einen das Absorptionsmittel enthaltenden Strom,
- 20 c53) falls vorhanden, Zurückführung des das Absorptionsmittel enthaltenden Stroms in den Schritt c51),
- 25 c54) gegebenenfalls Zurückführung wenigstens eines Teils des Stroms E2) in die Dealkylierungszone von Schritt c4).
24. Verfahren nach einem der Ansprüche 21 bis 23, wobei man den in Schritt c5) erhaltenen Strom E3) zumindest teilweise zur Gewinnung des Abgasstroms einsetzt.
- 30 25. Verfahren nach einem der Ansprüche 21 bis 24, wobei man den in Schritt c5) erhaltenen Strom E3) zumindest teilweise zur Herstellung von Synthesegas einsetzt.
- 35 26. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei man einen synthesesegashaltigen Strom oder einen aus dem Synthesegas hergestellten, an Wasserstoff angereicherten Strom zumindest teilweise zur Gewinnung des Abgasstroms einsetzt.

Fig.1

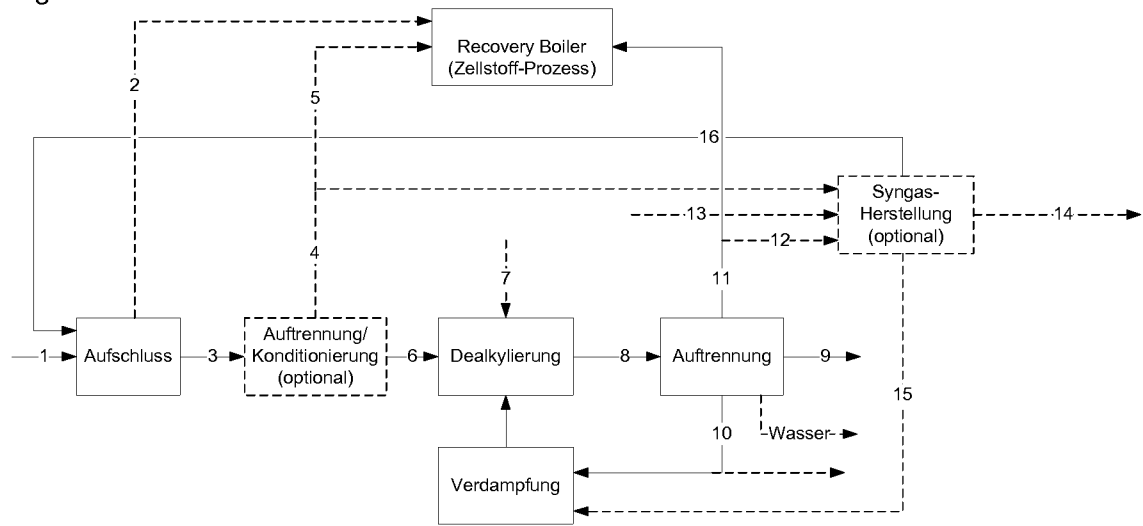


Fig. 2

