

**PCT**WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁵ : D21C 3/20, 11/00	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 93/22490 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 11. November 1993 (11.11.93)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/CH93/00109 (22) Internationales Anmeldedatum: 30. April 1993 (30.04.93) (30) Prioritätsdaten: 1435/92-6 5. Mai 1992 (05.05.92) CH (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): GRANIT S.A. [CH/CH]; Av. du Théâtre 8bis, CH-1005 Lausanne (CH). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): GORDON, Otto, W. [AT/CH]; La Mottaz 26, CH-1143 Apples (CH). PLATTNER, Eric [CH/CH]; Jurastrasse, CH-4411 Seltisberg (CH). DOPPENBERG, Frank [CH/CH]; Ch. de Montelley 69, CH-1007 Lausanne (CH).		(74) Anwalt: MASPOLI, René, A.; R.A. Maspoli, Witikonstr. 315, Postfach, CH-8053 Zürich (CH). (81) Bestimmungsstaaten: AU, BR, CA, FI, JP, NZ, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht.

(54) Title: PROCESS FOR THE RECOVERY OF PROCESSING CHEMICALS FROM THE BLACK LIQUOR IN THE PRODUCTION OF CELLULOSE BY ORGANO-SOLVENT PROCESSES

(54) Bezeichnung: KOCHCHEMIKALIENRÜCKGEWINNUNGSVERFAHREN AUS DER SCHWARZLAUGE DER ZELLSTOFFHERSTELLUNG LAUT ORGANOSOLVER VERFAHREN

(57) Abstract

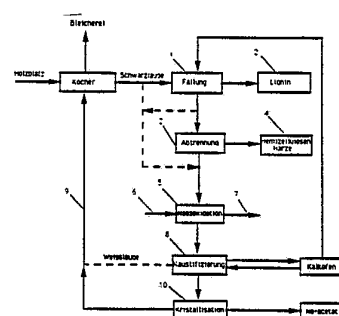
In order to recover inorganic chemicals from waste liquors in cellulose manufacturing processes it is proposed to separate the alkali or alkaline earth from the organic components by partial or complete oxidation in the aqueous phase with air and/or oxygen. Before this oxidation process, it is possible to separate the lignin in the black liquor by acidification and precipitation with a mineral acid, the resins by extraction and the demi-celluloses by ultra-filtration, whereupon the residual organic substances still remaining in solution are oxidised. Wet oxidation is possible such that the carboxylic acids, especially the acetic acid, is not burned as well and can be separated by crystallisation after caustification. The chemical solution thus freed of organic substances can be returned to the liquor by caustification and made available in the cellulose production cycle.

(57) Zusammenfassung

Zur Rückgewinnung von anorganischen Chemikalien aus Kochabläugen von Zellstoffprozessen wird die Abtrennung von Alkali oder Erdalkali von den organischen Bestandteilen durch partielle oder vollständige Oxydation in wässriger Phase mit Luft und/oder Sauerstoff vorgeschlagen. Vor dieser Oxydation ist es möglich, das sich in der Schwarzlauge befindende Lignin durch Ansäuerung und Ausfällung mit einer Mineralsäure, die Harze durch Extraktion und die Hemizellulosen durch Ultrafiltration abzutrennen, worauf die noch in Lösung befindlichen restorganischen Stoffe oxydiert werden, wobei es möglich ist, die Nassoxydation so zu betreiben, dass die Karbonsäuren, insbesondere die Essigsäure nicht mitverbrannt werden und nach der Kaustifikation durch Kristallisation abgetrennt werden. Die so von organischen Stoffen befreite Chemikalienlösung kann durch Kaustifikation in Lauge zurückgeführt werden und im Kreislauf der Zellstoffproduktion zur Verfügung gestellt werden.

**S.R.S. Flüssigphasen-Oxidation
mit Lignin Rückgewinnung**

FLOW CHART FOR SRS WET OXIDATION WITH LIGNIN RECOVERY



1. Precipitation; 2. Lignin; 3. Separation; 4. Demi-cellulose; resins; 5. Wet oxidation; 6. Caustification; 10. Crystallization.

Kocher = Boiling plant; Holzspäne = Timber saws; Kocher = Boiler; Schwarzlauge = Black liquor; Weisslauge = White liquor; Kalkstein = Lime kiln; Na-acetat = Sodium acetate

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	FR	Frankreich	MR	Mauritanien
AU	Australien	GA	Gabon	MW	Malawi
BB	Barbados	GB	Vereinigtes Königreich	NL	Niederlande
BE	Belgien	GN	Guinea	NO	Norwegen
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NZ	Neuseeland
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	PL	Polen
BJ	Benin	IE	Irland	PT	Portugal
BR	Brasilien	IT	Italien	RO	Rumänien
CA	Kanada	JP	Japan	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SD	Sudan
CG	Kongo	KR	Republik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KZ	Kasachstan	SK	Slowakischen Republik
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	SU	Soviet Union
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TD	Tschad
CZ	Tschechischen Republik	MC	Monaco	TG	Togo
DE	Deutschland	MG	Madagaskar	UA	Ukraine
DK	Dänemark	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
ES	Spanien	MN	Mongolei	VN	Vietnam
FI	Finnland				

**Kochchemikalienrückgewinnungsverfahren aus
der Schwarzlauge der Zellstoffherstellung
laut Organosolver Verfahren.**

5

A- Beschreibung des Verfahrens

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Rückgewinnung
von Natronlauge aus der Schwarzlauge der

10 Zellstofffabrikation durch partielle oder vollständige
Nassoxidation der organischen Bestandteile mit Luft und
oder Sauerstoff.

Bis anhin werden die Lignin-, Harz-, und

Hemizellulosextrakte, welche von der Zellstofffabrikation
15 herrühren, nach ihrer Aufkonzentration im Recoveryboiler
verbrannt, um Energie zu erzeugen, vor allem aber, um die
anorganischen Kochchemikalien wiederzugewinnen und der
Kocherei erneut zuzuführen. Eine direkte Ableitung der
Kochereiablauge in den Vorfluter ist aus ökologischen
20 Gründen nicht möglich. Die Verbrennungsverfahren sind
kompliziert, riskant und stellen für die
Zellstofffabriken eine grosse Investition dar, was

wiederum eine grosse Produktionskapazität benötigt um die Zellstoffherstellung rentabel zu gestalten.

Einige Verfahren, welche die Gewinnung und Verwertung eines Teils der organischen Bestandteile in der

5 Schwarzlauge zum Ziel haben, wurden bereits vorgeschlagen. Es ist, zum Beispiel möglich, fast die Gesamtheit des in der Schwarzlauge vorhandenen Lignins durch Ansäuerung mit mineralen Säuren auszufällen (Recovery of Lignin, European Patent Application 29. 10.

10 1986, Publ. Nb. 0 224 721 A1) und es ist auch möglich verschiedene Harze, welche sich in Lösung befinden, durch Extraktion zu gewinnen, oder die vorhandenen Hemizellulosen durch Ultrafiltration abzutrennen (L. D'Angiuro et al., Industria della Carta, April 1985-

15 Vol.23 n.4). Die aus diesem Verfahren resultierenden, oft verdünnten Lösungen sollen wie herkömmliche Schwarzlauge aufkonzentriert und verbrannt werden. Die elektolytische Ausfällung von Lignin, (Offenlegungsschrift DE 33 39 449 A1 vom 31.10. 1983) mit gleichzeitiger Abscheidung von

20 Natriumhydroxid durch Membranelektrolyse wurde ebenfalls beschrieben. Dieses Verfahren hat bis jetzt zu keinen industriellen Anwendungen geführt.

Die Kochablaugen enthalten neben Lignin, Hemizellulosen, Zucker und Harzen noch beträchtliche Mengen an

25 Karbonsäuren als Alkalisalze.

Das Verfahren welches den Patentgegenstand bildet, erlaubt es, die in Kochablaugen enthaltenen organischen Substanzen, teilweise oder ganz zu oxidieren. Die Oxidation findet in wässriger Phase mit Luft, Sauerstoff

oder Gemischen dieser beiden, unter Druck und bei erhöhter Temperatur statt. Diese sogenannte Nassoxidation wird in batch- oder in kontinuierlicher Fahrweise in einem Reaktor (5) unter starker Durchmischung, bei
5 Drücken von 20 bis 300 bar und bei einer Temperatur von 150 bis 350°C, unter Einführung des Oxidationsmittels (6) während 1 bis 60 Minuten ausgeführt. Ein Teil der durch Oxidation gebildeten Kohlensäure, sowie vorhandene Inertgase und Wasserdampf (7) entweichen aus dem Reaktor
10 und werden separat behandelt.

Weiters wurde gefunden, dass die Oxidation in wässriger Phase es erlaubt, Lignin, Hemizellulosen, Zucker und Harze zu verbrennen, ohne die Natriumsalze der organische Karbonsäuren wie Essigsäure wesentlich zu oxidieren.
15 Diese selektive Verbrennung erlaubt es, die Verweilzeit im Verbrennungsreaktor stark zu reduzieren, was eine starke Verkleinerung der Anlage zur Folge hat.

Die durch Nass-Oxidation behandelte Flüssigkeit, welche aus dem Reaktor kommt, enthält neben den alkalischen
20 Salzen der Kohlen- und organischen Säuren keine, oder nur geringe Anteile an weiteren Substanzen. Die in dieser Lösung enthaltenen Alkalikarbonate beziehungsweise Bikarbonate lassen sich leicht und vollständig durch Kaustifizierung (8) in beinahe farblose Lauge zum
25 Beispiel Natronlauge umwandeln, welche mit den unverändert gebliebenen Salzen der organischen Säuren, dem Kochprozess rückgeführt wird. (9).

Durch weiteres Eindampfen der Lösung kann aber auch nach Abkühlung, die Salze der organischen Säuren, zum Beispiel

Natriumacetat, zu Kristallisation (10) gebracht werden, wobei die Natronlauge in Lösung verbleibt.

Die Natronlauge wird mit Anteilen an Natriumacetat dem Zellstoffkochprozess zurückgeführt das Natriumacetat

5 steht als Verkaufsprodukt zur Verfügung oder kann durch bekannte Verfahren wie Membranelektrolyse oder Elektrodialyse in Natronlauge und Essigsäure zerlegt werden.

Falls Lignin vor der Oxidation aus der Schwarzlauge
10 isoliert wird, kann die Ausfällung mit Kohlendioxid (z.B. Rauchgas) aber auch mit Essigsäure erfolgen, was den Vorteil hat, dass man tiefere pH-Werte und damit vollständigere Lignin Ausfällung erzielen kann. Wird Lignin mit Essigsäure gefällt, kann auf den
15 Kaustifikationsprozess mit Kalziumoxid verzichtet werden, indem, nach der Oxidation, die in der wässrigen Phase noch vorhandene Kohlensäure durch Stripping und eventuelle Essigsäurezugabe entfernt wird, dann die resultierende Natriumacetat und Essigsäure enthaltende
20 Lösung direkt einer Membranelektrolyse unterwirft.

Dabei werden ohne Isolierung des Natriumacetates, Natronlauge und Essigsäure rückgewonnen. Eine genügende Reinigung der oxidierten Lösung vor der Membranelektrolyse ist notwendig, um die Lebensdauer der
25 Membrane zu schützen.

Die Oxydation in wässriger Phase setzt auch eine substantielle Menge thermischer Energie frei, welche für die Aufkonzentration der Schwarzlauge, jedoch auch für den Kochprozess verwendet werden kann.

5

Das Verfahren wird im Besonderen an Schwarzlaugen, welche zum Beispiel einem Organosolv- oder einem Soda-Prozess zur Herstellung von Zellstoff entstammen angewendet, nach oder auch vor der Abtrennung der Lignine (1,2), der

5 Hemizellulosen und der Harze (3,4).

Es ist jedoch auch möglich, auf die Verwertung von Karbonsäuren durch Auskristallisation zu verzichten und die Oxidation in wässriger Phase so vorzunehmen, dass die gesamten Karbonsäuren mitverbrannt werden.

10 Durch Einsatz der Oxidation in wässriger Phase ist es möglich, die Schwarzlaugen der genannten Verfahren so zu behandeln, dass die Kochchemikalien ganz, oder im Falle der Rückgewinnung des Alkaliacetates, teilweise im Kochprozess zu rezyklieren und das, als Kondensat der

15 Laugenaufkonzentrierung erhaltene Wasser zur Zellstoffwäsche einzusetzen. Die Oxidation liefert Energie in Form von Dampf, welche bei den vorgenannten Prozessen wiederverwendet werden kann.

20

25

B - Beispiele**Beispiel 1**

5 Schwarzlauge aus einer Organosolv-Kochung von Tannenholz mit folgender Zusammensetzung der gelösten organischen und anorganischen Bestandteilen in g / L:

	Wasser	885
10	Lignin	.58
	Hemizellulosen	30
	organische Säuren	28
	Alkali (als NaOH)	48

15 Diese Lösung wurde in den Oxidationsreaktor eingebracht. Nachdem eine Temperatur von 220° C und ein Druck von 105 bar erreicht war, wurde die Oxidation durch Einblasen von Luft während 20 Minuten durchgeführt. Die Energie, die durch die Oxidation freigesetzt wurde, erlaubte es, das

20 Flüssigkeitsvolumen durch Verdampfung wesentlich zu verringern. Bei den genannten Bedingungen ist es möglich die organischen Produkte in der Schwarzlauge selektiv zu verbrennen. Lignin, Hemizellulosen, Harze und Zucker wurden verbrannt, die Karbonsäuren jedoch bleiben in

25 unverbrannter Form als Natriumsalze in Lösung folgender Zusammensetzung:

7

Wasser	84,9 %
Kohlendioxid	1,7 %
Natriumacetat	8,5 %
Natriumkarbonat	4,9 %

- 5 Diese Lösung wird nach Stripping des Kohlendioxides der Kaustifizierung unterworfen, wobei die Natriumkarbonate in Natriumhydroxid überführt werden, die Natriumsalze der Karbonsäuren bleiben als solche erhalten. Nach Abtrennung des ausgefällten Kalziumkarbonates wird der verbleibenden
- 10 Restlösung Natriumhydroxid und Wasser zugesetzt bis der Gehalt an freier Natronlauge die Kochlaugenkonzentration erreicht und dem Zellstoffkochprozess zugeführt. Der Gesamtverlust an Alkali bleibt kleiner als 5 %.

15

Beispiel 2

- Nach mehreren Wiederholungen des im Beispiel 1 beschriebenen Zyklus, erreicht, nach Oxidation, die
- 20 Grünlauge folgende Zusammensetzung:

	Wasser	78,2 %
	Kohlendioxid	1,5 %
	Natriumacetat	15,7 %
25	Natriumkarbonat	4,6 %

Nach Stripping des Kohlendioxides, Kaustifizierung und Entfernung des Kalziumkarbonates, wird die Lösung auf einen Feststoffgehalt von 38,5 % eingedampft. Durch

Abkühlung auf 20°C, kristallisieren, auf 100 g Grünlauge berechnet, 13,0 g Natriumacetat-Trihydrat aus.

Der Mutterlauge werden frische Natronlauge und Wasser zugesetzt, um in den Kochprozess rückgeführt zu werden.

- 5 Der Gesamtverlust bleibt kleiner als 8 %, dabei wird die im isolierten Natriumacetat enthaltene Alkalimenge selbstverständlich nicht berücksichtigt.

Beispiel 3

10

Schwarzlauge der gleichen Zusammensetzung wie im Beispiel 1, wurde auf 65°C erwärmt und mit Rauchgas welches 12% CO₂ enthielt, unter starkem Rühren begast. Nach Erreichen eines pH von 7,8 wurde das ausgefällte Lignin durch

- 15 Filtration abgetrennt und gewaschen.

Die Mischung aus Filtrat und Waschwasser wurde in den Oxydationsreaktor eingeführt, ohne dass die Harze und die Hemizellulosen vorher abgetrennt worden waren. Nachdem eine Temperatur von 220°C und ein Druck von 155 bar

- 20 erreicht war, wurde die Oxydation durch das Einblasen von Luft während 20 Minuten durchgeführt. Die Energie, die durch die Oxydation freigesetzt wurde, erlaubte es, das Flüssigkeitsvolumen durch Verdampfung zu verringern.

Die Zusammensetzung der oxidierten Lösung ist:

25

Wasser	89,5 %
Kohlendioxid	1,3 %
Natriumacetat	3,8 %
Natriumkarbonat	5,4 %

Nach Stripping des Kohlendioxides und Kaustifizierung, wird die, Natriumacetat und Natronlauge enthaltende Lösung auf die für den Kochprozess notwendigen Konzentration eingestellt und rezykliert. Sobald genügend
5 Natriumacetat im Kreislauf vorhanden ist, kann wie im Beispiel 2 gezeigt, mit der Kristallisation des Natriumacetat-Trihydrates begonnen werden.

Beispiel 4

10

Eine Schwarzlauge aus der Kochung von Tannenholz, Zusammensetzung wie in Beispiel 1, wurde bei 65°C mit CO₂ begast, um das Lignin auszufällen und abzutrennen.

Ein weiterer Teil an organischen Bestandteilen wie

15 Hemizellulosen und Harze konnten durch Ultrafiltration abgetrennt werden.

Die Analyse der Restlauge ergab einen Kohlenstoffgehalt von 33 g/l in gelöster Form (DOC)

Diese Lösung wurde in den Oxydationsreaktor eingebracht,

20 auf 300°C aufgeheizt und auf einen Druck von 200 bar gebracht. Die Oxydation wurde durch Einblasen von Luft während 40 Minuten in den unteren Teil des Reaktors durchgeführt, indem eine starke Agitation gesichert wurde und die Kohlensäure, die sich durch die Verbrennung
25 gebildet hat und der bei der Reaktion ungebrauchten Luftanteile, sowie Wasserdampf ausgetragen wurde.

In der resultierenden Lösung wurde ein Kohlenstoffgehalt von 1,43 g/l gemessen und das Natrium in Form von

10

Natriumbikarbonat, respektive Karbonat, wiedergefunden. Nach der Kaustifikation konnten 95% der im Kochprozess eingesetzten Natronlauge festgestellt und dem Prozess rückgeführt werden.

5

Beispiel 5

Die oxidierte Lösung des Beispiel 1 (Grünlauge) wird mit 5,5 g Essigsäure pro 100 g Lösung versetzt, dann durch 10 Auskochen von Kohlensäure befreit.

Die nun vorliegende Natriumacetatlösung (15,8 Gew.%) wird von kleinen Mengen an Nebenprodukten gereinigt, dann durch Elektrodialyse, eventuell durch Membranelektrolyse, in Essigsäure und Natronlauge zerlegt.

- 15 Natronlauge wird nach Einstellung der im Kochprozess gewünschten Konzentration rückgeführt, Essigsäure nur teilweise in den Aufbereitungsprozess. Der Rest entspricht der während des Kochprozesses und der Oxidation gebildeten Menge, d.h. 6,2 g Eisessig pro 100 g 20 Grünlauge und steht zur Verfügung.

25

C - Ansprüche

1.- Verfahren zur Wiedergewinnung von anorganischen Kochchemikalien in Form von Bikarbonaten und / oder
5 Karbonaten aus der Kochablauge der Zellstoffherstellung laut organosolver Verfahren durch partielle oder vollständige Oxidation der organischen Bestandteile in wässriger Phase durch Luft, Sauerstoff oder Gemischen aus beiden..

10

2.- Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die teilweise oder ganz von organischen Bestandteilen befreite Kochablauge nach Erhitzen zur Überführung von Bikarbonat in Karbonat, über einen
15 üblichen Kaustifizierungsprozess in die entsprechende Lauge überführt wird.

3.- Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, dass Kochablaugen welche neben den
20 anorganischen Kochchemikalien noch organische Bestandteile enthalten,

- a) nach Ausfällung von Ligninbestandteilen mit Mineralsäure, insbesondere Kohlensäure,
- b) nach Ausfällung von Ligninbestandteilen mit
25 Karbonsäure, insbesondere mit Essigsäure,
- c) ohne Ausfällung von Ligninbestandteilen, durch Nass-Oxidation von organischen Bestandteilen teilweise oder ganz befreit werden.

4.- Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass eine Oxidation in wässriger Phase nach einer Abtrennung von Harzen durch Extraktion erfolgt.

5

5.- Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die durch die Nassoxidation der organischen Bestandteile freigesetzte Energie für die Zellstoffproduktion genutzt wird.

10

6.- Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Oxidation in wässriger Phase unter Reaktionsbedingungen erfolgt, bei welchen die durch Oxidation entstandenen Karbonsäuren, insbesondere die Essigsäure nicht mitverbrannt werden.

15

7.- Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass Natriumacetat nach der Kaustifikation der Natriumkarbonate auskristallisiert wird und die Restlösung, Natriumhydroxid und Restacetat enthaltend, nach Einstellung der geeigneten Konzentrationen an Chemikalien dem Kochprozess rückgeführt wird.

20

8.- Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass aus der Ablauge nach der Nassoxidation mit Hilfe der Membranelektrolyse die Natriumionen abgetrennt werden und damit eine Kaustifikation umgangen wird.

25

13

9.- Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass bei der Oxidation in wässriger Phase folgende Bedingungen eingehalten werden:

- a) Temperaturen von 150°C bis 350°C, vorzugsweise aber 5 zwischen 200°C und 320°C,
- b) Drücke von 20 bis 300 bar Luft oder Sauerstoff, oder Gemischen aus beiden, vorzugsweise aber zwischen 40 und 250 bar,
- c) Verweilzeiten im Reaktor von 1 bis 60 Minuten, 10 vorzugsweise aber zwischen 3 und 15 Minuten.

10.- Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die der Nassoxydation unterworfenen 15 Abfällen folgenden Prozessen entstammen können:

- a) einem Organosolv-Prozess z.B. dem Organocell-Prozess
- b) aus der Herstellung von Holzfaserplatten

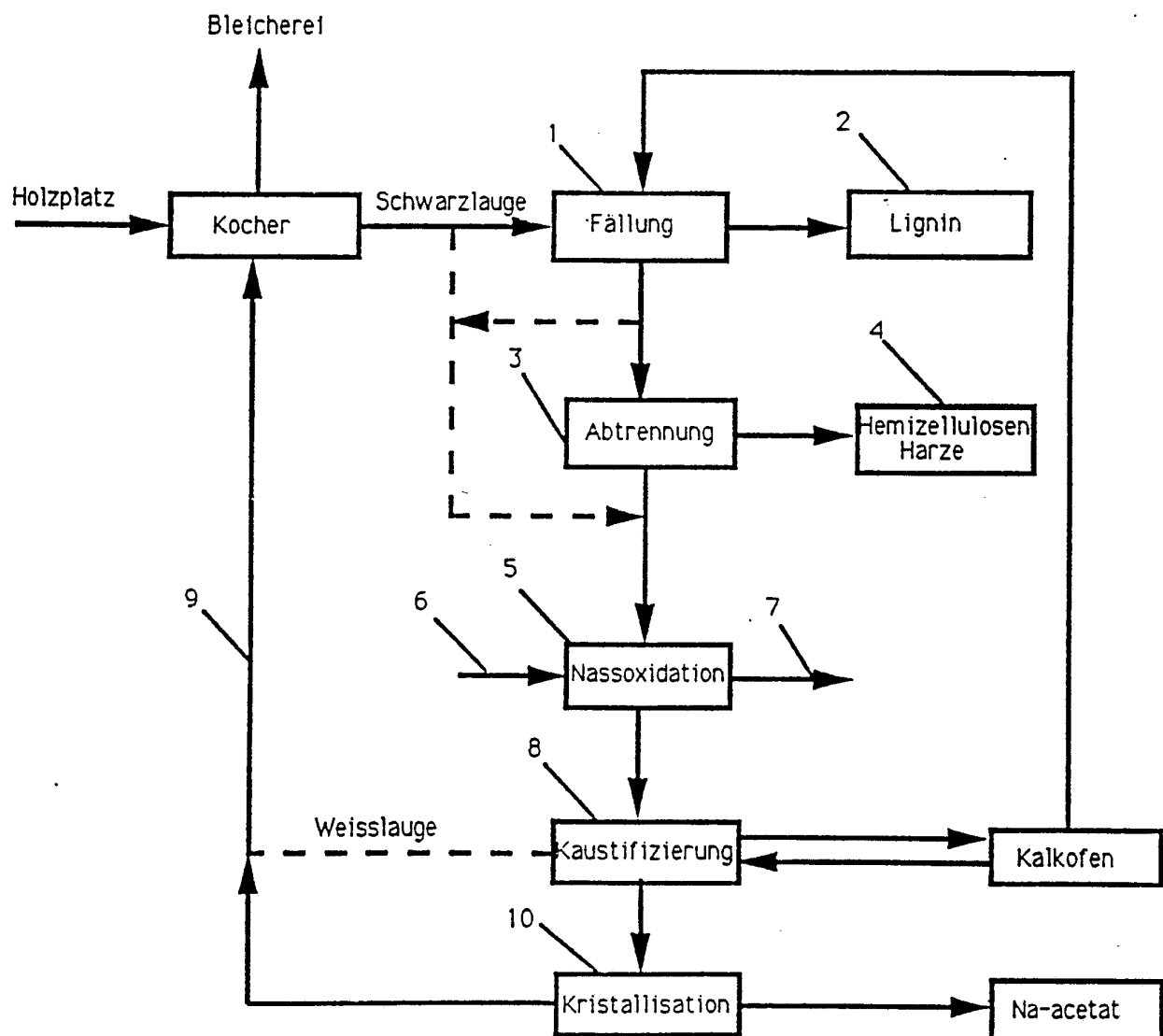
20

25

1/1

Fig.:1

S.R.S. Fließbild Nass-Oxidation
mit Lignin Rückgewinnung



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CH 93/00109

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl.⁵ D21C3/20; D21C11/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl.⁵ D21C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP, A, 0 090 969 (MD-VERWALTUNGSGESELLSCHAFT NICOLAUS GMBH & CO. KG) 12 October 1983 see page 8, line 13 - line 19	1
A	Database PAPERCHEM (Institute of Paper Science and Technology) Accession number 63-10736, "Production of Lignin from the Organocel Pulping Process" see abstract & Mitt. Bundesforschungsanst. Forst- Holzwirtsch. No. 168, pages 15-21 (October 1991)	1

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

2 July 1993 (02.07.93)

Date of mailing of the international search report

20 July 1993 (20.07.93)

Name and mailing address of the ISA/

EUROPEAN PATENT OFFICE

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CH 93/00109

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP,A,0 140 226 (MD-ORGANOCELL GESELLSCHAFT FÜR ZELLSTOFF- UND UMWELTECHNIK MBH) 8 May 1985 see the whole document & DE,A,3 339 449 cited in the application	1
A	EP,A,0 224 721 (BIOLOGICAL ENERGY CORPORATION) 10 June 1987 cited in the application see the whole document	1

**ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.**

CH 9300109
SA 72857

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report.
The members are as contained in the European Patent Office EDP file on
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

02/07/93

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
EP-A-0090969	12-10-83	DE-A-	3212767	06-10-83
		AU-B-	564463	13-08-87
		CA-A-	1196155	05-11-85
		US-A-	4496426	29-01-85

EP-A-0140226	08-05-85	DE-A-	3339449	09-05-85
		CA-A-	1269345	22-05-90
		DE-A-	3485719	17-06-92
		US-A-	4584076	22-04-86

EP-A-0224721	10-06-87	AU-B-	606850	21-02-91
		AU-A-	6480186	07-05-87
		AU-A-	6794690	07-03-91
		CA-A-	1267648	10-04-90
		JP-A-	62110994	22-05-87
		US-A-	4764596	16-08-88

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

PCT/CH 93/00109

Internationales Aktenzeichen

I. KLASSIFIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben) ⁶		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC Int.Kl. 5 D21C3/20; D21C11/00		
II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff ⁷		
Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole	
Int.Kl. 5	D21C	
Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen ⁸		
III. EINSCHLAGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN ⁹		
Art. ^o	Kennzeichnung der Veröffentlichung ¹¹ , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile ¹²	Betr. Anspruch Nr. ¹³
A	EP,A,0 090 969 (MD-VERWALTUNGSGESELLSCHAFT NICOLAUS GMBH & CO. KG) 12. Oktober 1983 siehe Seite 8, Zeile 13 - Zeile 19 ---	1
A	Database PAPERCHEM (Institute of Paper Science and Technology) Accession number 63-10736, "Production of Lignin from the Organocel Pulping Process" siehe die Zusammenfassung & & Mitt. Bundesforschungsanst. Forst- Holzwirtsch. nr 168, Seiten 15-21 (Okt. 1991) --- -/--	1
^o Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen ¹⁰ : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
IV. BESCHEINIGUNG		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 02.JULI 1993		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts 07.
Internationale Recherchenbehörde EUROPAISCHES PATENTAMT		Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten SONGY Odile

III. EINSCHLAGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN (Fortsetzung von Blatt 2)		
Art °	Kennzeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP,A,0 140 226 (MD-ORGANOCELL GESELLSCHAFT FÜR ZELLSTOFF- UND UMWELTECHNIK MBH) 8. Mai 1985 siehe das ganze Dokument & DE,A,3 339 449 in der Anmeldung erwähnt ---	1
A	EP,A,0 224 721 (BIOLOGICAL ENERGY CORPORATION) 10. Juni 1987 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument -----	1

**ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.**

CH 9300109
SA 72857

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

02/07/93

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP-A-0090969	12-10-83	DE-A- 3212767	06-10-83
		AU-B- 564463	13-08-87
		CA-A- 1196155	05-11-85
		US-A- 4496426	29-01-85

EP-A-0140226	08-05-85	DE-A- 3339449	09-05-85
		CA-A- 1269345	22-05-90
		DE-A- 3485719	17-06-92
		US-A- 4584076	22-04-86

EP-A-0224721	10-06-87	AU-B- 606850	21-02-91
		AU-A- 6480186	07-05-87
		AU-A- 6794690	07-03-91
		CA-A- 1267648	10-04-90
		JP-A- 62110994	22-05-87
		US-A- 4764596	16-08-88

EPO FORM P0473

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82