

**(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
18. Juli 2024 (18.07.2024)

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2024/148381 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C08H 7/00 (2011.01) *D21C 11/00* (2006.01)

JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/AT2024/060003

(22) Internationales Anmeldedatum:
10. Januar 2024 (10.01.2024)

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, 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, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
A50012/2023 11. Januar 2023 (11.01.2023) AT

(71) Anmelder: MONDI AG [AT/AT]; Marxergasse 4A, 1030 Wien (AT).

(72) Erfinder: LEITNER, Johannes; Sonnhubergasse 7, 4060 Leonding (AT). KIENBERGER, Marlene; Messendorferstraße 21c/11, 8041 Graz (AT). MAITZ, Silvia; Dornegg 76/1, 8302 St. Marein bei Graz (AT).

(74) Anwalt: CUNOW PATENTANWALTS KG; Gerda Cunow, Engerthstraße 146/3/1, 1200 Wien (AT).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO,

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

(54) Title: METHOD FOR SEPARATING AT LEAST ONE LIGNIN FRACTION, LIGNIN DERIVATIVES, LOW-MOLECULAR CARBOXYLIC ACIDS, INORGANIC SALT, OR A MIXTURE THEREOF FROM FILTRATES ORIGINATING FROM A KRAFT PROCESS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR ABTRENNUNG VON WENIGSTENS EINER LIGNINFRAKTION, LIGNINDERIVATEN, NIEDERMOLEKULAREN CARBONSÄUREN, ANORGANISCHEN SALZEN ODER EINER MISCHUNG DAVON AUS EINEM KRAFT-PROZESS STAMMENDEN FILTRATEN

(57) Abstract: The invention relates to a method for separating water and at least one lignin fraction, lignin derivatives, low-molecular carboxylic acids, sodium sulfate, or a mixture thereof from filtrates originating from a black liquor of a kraft process. According to the method, the black liquor is concentrated to a solids content between 25 and 55 wt.%. In a first separation step, polymer lignin with a number average of the molecular mass distribution of >6 kDa is precipitated and filtered out by lowering the pH value of the black liquor, whereby in addition to lignin with a number average of the molecular mass distribution of >6 kDa, a first filtrate is obtained which is acidified with sulfuric acid; a formed precipitate consisting of lignin with a number average of the molecular mass distribution of <6 kDa is separated by means of filtration; and a second acid filtrate is obtained which is cooled to a temperature of less than 10 °C, whereby a fraction consisting substantially of inorganic salts is crystallized out; and the formed precipitate is filtered off, whereby a third filtrate is obtained which contains low-molecular carboxylic acid-soluble lignin and groups of the inorganic salts.

(57) Zusammenfassung: Bei einem Verfahren zur Abtrennung von Wasser sowie wenigstens einer Ligninfaktion, Ligninderivaten, niedermolekularen Carbonsäuren, Natriumsulfat oder einer Mischung davon aus Filtraten, die aus Schwarzlauge eines Kraft-Prozesses stammen, wird die Schwarzlauge auf einen Feststoffgehalt zwischen 25 und 55 Gew.-% Feststoffgehalt konzentriert, in dem ersten Trennungsschritt polymeres Lignin mit einem Zahlenmittel der Molmassenverteilung >6 kDa durch Absenken eines pH-Werts von Schwarzlauge ausgefällt und abfiltriert, wodurch neben Lignin mit einem Zahlenmittel der Molmassenverteilung >6 kDa ein erstes Filtrat erhalten wird, das erhaltene Filtrat mit Schwefelsäure angesäuert, ein gebildeter Niederschlag bestehend aus Lignin mit einem Zahlenmittel der Molmassenverteilung von <6 kDa durch Filtration abgetrennt und ein zweites saures Filtrat erhalten, das zweite Filtrat auf eine Temperatur kleiner 10 °C abgekühlt wird, wodurch eine Fraktion bestehend im Wesentlichen aus anorganischen Salzen, auskristallisiert wird; Abfiltrieren des gebildeten Niederschlags, wodurch ein drittes, niedermolekulare Carbonsäuren lösliches Lignin sowie Reste der anorganischen Salze enthaltendes Filtrat erhalten wird.

WO 2024/148381 A1

1
VERFAHREN ZUR ABTRENNUNG VON WENIGSTENS EINER LIGNINFRAKTION,
LIGNINDERIVATEN, NIEDERMOLEKULAREN CARBONSÄUREN, ANORGANISCHEN SALZEN
ODER EINER MISCHUNG DAVON AUS EINEM KRAFT-PROZESS STAMMENDEN
FILTRATEN

5

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Abtrennung von Wasser sowie wenigstens einer Ligninfaktion, Ligninderivaten, niedermolekularen Carbonsäuren, Natriumsulfat oder einer Mischung davon aus Filtraten, die aus Schwarzlauge eines Kraft-Prozesses stammen.

10

Verfahren zur Fraktionierung von Schwarzlauge, um in dieser Schwarzlauge enthaltene, wiederverwertbare Bestandteile abzutrennen bzw. die Schwarzlauge in verschiedene Fraktionen zu trennen, werden seit vielen Jahren angewandt und es ist insbesondere im Zusammenhang mit dem darin enthaltenen Lignin oder auch anderen organischen Bestandteilen bekannt, dass diese nach ihrer Abtrennung sowie gegebenenfalls Reinigung für die verschiedensten Zwecke einsetzbar sind. So wurden in den letzten Jahren eine Vielzahl von Verfahren zur Anwendung und Abtrennung von Lignin aus den verschiedensten Verarbeitungslaugen der Papier- bzw. Zellstoffherstellung beschrieben. Bekannte Verfahren sind beispielsweise das Ligno-Boost-Verfahren (Ligno-Boost ist eine Marke der Valmet Aktiebolag), wie es beispielsweise in der WO 2011/037967, der US 2011/294,991 beschrieben ist, sowie das Ligno-Force-Verfahren, wie dies beispielsweise in der US 9,260,464 sowie ebenfalls in der WO 2011/037967 beschrieben ist. Wenn Lignin durch saure Fällung abgetrennt wird, wird das in der Schwarzlauge enthaltene Sulfid protoniert und es bildet sich gasförmiges H_2S , welches von der Lauge abdampft. Wenn die Fällung mit Schwefelsäure durchgeführt wird, bis zu einem pH-Wert, der im starksauren Bereich liegt, kann das ausgefällte Lignin abfiltriert werden und die in Schwarzlauge enthaltenen anorganischen Bestandteile abgetrennt oder rezykliert werden.

In Schwarzlauge sind jedoch neben Lignin bzw. Lignin mit den verschiedensten Molekulargewichtsbereichen bzw. Polymerisationsgraden und den aus der Herstellung stammenden anorganischen Salzen, wie Natriumsulfat, auch eine bedeutend größere Anzahl von organischen Substanzen enthalten, welche von einer großen wirtschaftlichen Bedeutung sein können.

So sind neben Lignin auch die in das Verfahren eingebrachten, hauptsächlich anorganischen Substanzen in der Schwarzlauge aus der in der Papier- bzw. Pappeherstellung enthalten, ebenso wie in Abhängigkeit von dem angewandten Kochverfahren eine weitere relativ große Vielzahl von organischen Substanzen, wie beispielsweise Carbonsäuren, Lignosulfonaten, lösliches Lignin und dgl. mehr enthalten. Dass Lignin bzw. seine Bestandteile oder andere Sub-

stanzen eine wirtschaftliche Bedeutung haben, ist allgemein bekannt und auch ihre Isolation aus Schwarzlauge wurde zumindest teilweise bereits versucht.

5 So beschreibt die US 4,584,057 A die Behandlung von Schwarzlauge mittels Ultrafiltration gefolgt durch eine elektrodialytische Trennung des gebildeten Permeats, um neben Lignin auch aliphatische organische Säuren aus der Schwarzlauge abzutrennen.

Aus der EP 3 978 681 A1 ist ein Verfahren zum Extrahieren von Lignin aus Schwarzlauge bekannt geworden, wobei die Schwarzlauge abgesondert und mehrfach filtriert wird.

10 Der WO 2015/025076 A1 ist ein Verfahren sowie eine Vorrichtung zur Abtrennung von Lignin aus einem Lignin enthaltenden flüssigen Medium entnehmbar, bei welchem Lignin durch Ansäuern ausgefällt, abgetrennt und nach einem Resuspendieren karbonisiert wird.

15 15 Dass Lignin eine Vielzahl von positiven Eigenschaften in den verschiedensten Prozessen besitzt, ist ebenfalls bekannt. So beschreibt die EP 3 900 546 eine Nahrungsmittelzusammensetzung enthaltend Lignin als ein Nahrungsergänzungsmittel, welches Dokument insbesondere auch die Vorteile des Zusatzes von derartigen zu Nahrungs- und Genussmitteln zuzusetzenden Bestandteilen umfasst. Die Zusammensetzung aus Zusatzstoffen enthaltend Lignin kann einen 20 positiven Effekt auf Nahrungsmittelzusammensetzungen, die dieses enthalten, besitzen und der EP 3 900 546 ist eine Mehrzahl von Kombinationen und Beispielen mit unterschiedlichem Kraft-Lignin zu entnehmen.

25 Trotz der vielen ausgeführten Versuche bzw. eingesetzten Verfahren, bei welchen Lignin oder seine Bestandteile zum Einsatz gelangen, besteht ein sehr großer Nachteil darin, dass ein Gesamtverfahren, mit welchem aus Schwarzlauge nicht nur Lignin abgetrennt werden kann, sondern auch weitere darin enthaltene anorganische Salze sowie niedermolekulare organische Carbonsäuren und Derivate bzw. eine Mischung aus verschiedensten Bestandteilen, nicht verfügbar ist. Ein weiterer Nachteil aller bekannten Verfahren liegt darin, dass diese Verfahren mit 30 relativ stark verdünnten Masseströmen arbeiten und somit eine große Menge an Prozesswasser während der Aufreinigung der einzelnen Produkte mitgeführt wird, was wiederum mit einem hohen Energieaufwand sei es für eine gegebenenfalls erforderliche Abdampfung des Prozesswassers, die Trocknung von abgetrennten Produkten und dgl. mehr verbunden ist, wodurch die bekannten Verfahren vor allem aus einem Gesichtspunkt des erforderlichen Energieeinsatzes 35 ungünstig sind.

Die vorliegende Erfindung zielt daher darauf ab, ein fraktioniertes Reinigungsverfahren bereitzustellen, mit welchem es gelingt, aus Schwarzlauge möglichst vollständig sämtliche recyclierbaren bzw. weiterverarbeitbaren Bestandteile abzutrennen sowie gleichzeitig die Menge an in den einzelnen Verfahrensschritten enthaltenem bzw. zu rezyklierenden Prozesswasser so weit als möglich zu verringern.

Zur Lösung dieser Aufgabe ist das erfindungsgemäße Verfahren im Wesentlichen dadurch gekennzeichnet, dass

- vor einem ersten Trennungsschritt die Schwarzlauge auf einen Feststoffgehalt zwischen 25 und 55 Gew.-% Feststoffgehalt, vorzugsweise 30 bis 50 Gew.-% Feststoffgehalt konzentriert wird,
- in dem ersten Trennungsschritt polymeres Lignin mit einem Zahlenmittel der Molmassenverteilung > 6 kDa durch Absenken eines pH-Werts von Schwarzlauge auf einen Wert im Bereich von pH 8 bis pH 10, vorzugsweise etwa 9,5 ausgefällt und abfiltriert wird, wodurch neben Lignin mit einem Zahlenmittel der Molmassenverteilung > 6 kDa ein erstes basisches Filtrat erhalten wird,
- das erhaltene erste Filtrat mit Schwefelsäure angesäuert wird,
- ein gebildeter Niederschlag bestehend aus Lignin mit einem Zahlenmittel der Molmassenverteilung von < 6 kDa durch Filtration abgetrennt wird und ein zweites saures Filtrat erhalten wird;
- das zweite Filtrat auf eine Temperatur kleiner 25 °C, vorzugsweise kleiner 15 °C, besonders bevorzugt kleiner 10 °C, vorzugsweise kleiner 5 °C abgekühlt wird, wodurch eine Fraktion bestehend im Wesentlichen aus anorganischen Salzen, insbesondere $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{ H}_2\text{O}$ (Natriumsulfat-Decahydrat) gegebenenfalls nach Zufügen von Impfkristallen, auskristallisiert wird;
- Abfiltrieren des gebildeten im Wesentlichen aus anorganischen Salzen bestehenden Niederschlags wodurch ein drittes, niedermolekulare Carbonsäuren lösliches Lignin sowie Reste der anorganischen Salze enthaltendes Filtrat erhalten wird;
- gegebenenfalls Rückführen von getrocknetem Natriumsulfat in das dritte Filtrat und Durchführen einer zweiten Kristallisation von $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{ H}_2\text{O}$;

oder

- gegebenenfalls Rückführen des dritten Filtrats in ein Zellstoff-Herstellungsverfahren oder
- gegebenenfalls Durchführen einer reaktiven Extraktion des dritten Filtrats;
- gegebenenfalls Verdampfen oder Destillieren des dritten Filtrats, um ein Produktkondensat enthaltend eine erste Fraktion enthaltend eine Mehrzahl von voneinander verschiedenen, organischen, niedermolekularen Säuren sowie einen wenigstens organische Säuren und/oder Polyphenole enthaltenden Produktrückstand zu erhalten.

Mit dem Verfahren gemäß der Erfindung gelingt nicht nur eine rasche und zuverlässige Fraktionierung von Schwarzlauge in eine Mehrzahl von wiederverwertbaren Bestandteilen, wobei im Wesentlichen nur gängige Verfahren angewandt werden, welche zuverlässig reproduzierbar sind und ohne einen übermäßigen apparativen Aufwand das Auslangen finden, sondern durch die saure Ausfällung von Natriumsulfat-Decahydrat wird dem System eine große Menge an in dem Prozess enthaltenem Wasser entzogen und somit die Menge an Wasser, die in den Schwarzlauge-Eindampfanlagen einer Papiermühle verdampft werden muss, deutlich herabgesetzt. Dies bringt sowohl eine zeitliche und insbesondere energetische Optimierung des Schwarzlaugeverfahrens mit sich.

10

Hierbei wird gemäß der vorliegenden Erfindung vor einem ersten Trennungsschritt die Schwarzlauge auf einen Feststoffgehalt zwischen 25 und 55 Gew.-% konzentriert, um eine übermäßige Flüssigkeitsfracht vermeiden zu können. Das bei dem Konzentrieren anfallende Prozesswasser wird in das Papier- bzw. Kartonherstellungsverfahren rückgeführt und verringert dadurch den erforderlichen Frischwasserbedarf und Chemikalienbedarf des Holzaufschlussverfahrens. In einem nachfolgenden ersten Trennungsschritt wird die stark basische, teilweise aufkonzentrierte Schwarzlauge, welche üblicherweise einen pH-Wert von etwa 13 bis 14 aufweist, durch Kohlendioxid-Zusatz auf einen pH-Wert im Bereich von 8 bis 10, vorzugsweise etwa 9,5 angesäuert, um Lignin mit einem Zahlenmittel der Molmassenverteilung von > 6 kDa (Lignin mit hoher Molmasse) auszufällen und abtrennen zu können. In diesem Zusammenhang ist festzuhalten, dass der Wert von > 6 kDa selbstverständlich eine fließende Grenze ist und im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung hiermit Lignin mit hoher Molmasse gemeint ist, welches in dem ersten Trennungsschritt ausgefällt und abfiltriert wird. Das bei diesem ersten Trennungsschritt erhaltene polymere Lignin mit einem Zahlenmittel der Molmassenverteilung von > 6 kDa kann hierbei entweder unmittelbar in das Papier- und Kartonherstellungsverfahren rückgeführt werden oder aber abgetrennt und gereinigt werden und beispielsweise in der Papierherstellung als Oberflächenbeschichtungsmaterial oder dgl. eingesetzt werden.

Das bei dieser ersten Ausfällung erhaltene basische Filtrat, mit einem pH-Wert in der Größenordnung von 9 wird nun in einem weiteren Schritt mit einer starken anorganischen Mineralsäure, im vorliegenden Fall Schwefelsäure, angesäuert, wodurch der pH-Wert weiter auf Werte von etwa 2 bis 3 abgesenkt wird. Durch die weitere Absenkung des pH-Werts wird wiederum ein Niederschlag gebildet, der im Wesentlichen aus Lignin mit einem Zahlenmittel der Molmassenverteilung von < 6 kDa besteht, sowie weiterhin ein saures Filtrat erhalten wird, welches nur mehr lösliche organische Bestandteile sowie aus der Schwarzlauge stammende anorganische Bestandteile, insbesondere Sulfate und Metallionen enthält.

Unter dem Zahlenmittel der Molmassenverteilung wird die mit dem relativen Zahlenanteil, den das Polymer aufweist, gewichtete Molmasse des Polymers, hier Lignin, verstanden. Die Molmasse ist die Summe der Masse jeder das Polymer aufbauenden Monomereinheit und der Zahlenanteil entspricht der Anzahl der das Polymer aufbauenden Monomereinheiten.

5

Indem, wie dies einem weiteren Verfahrensschritt des erfindungsgemäßen Verfahrens entspricht, das zweite Filtrat auf eine Temperatur kleiner 25 °C, vorzugsweise kleiner 15 °C, besonders bevorzugt kleiner 10 °C, vorzugsweise kleiner 5 °C abgekühlt wird, gelingt es, eine Fraktion bestehend im Wesentlichen aus anorganischen Salzen, insbesondere einem Natriumsulfat-Decahydrat auszufällen. Um die Ausfällung zu beschleunigen bzw. möglichst rasch durchzuführen, kann, wie dies der Erfindung entspricht, gegebenenfalls ein Impfkristall bzw. Impfkristalle dem zweiten Filtrat zugefügt werden. Das aus dem zweiten Filtrat auskristallisierte Natriumsulfat kann hierbei weiter gereinigt werden bzw. weiterverarbeitet werden oder in die Zellstoffgewinnung, insbesondere in das Sulfatverfahren wiederum rückgeführt werden. Für eine möglichst vollständige Ausfällung von Natriumsulfat-Decahydrat ist es günstig, die Temperatur möglichst niedrig, wie beispielsweise kleiner 10 °C zu wählen.

Nach Durchführung der ersten zwei Fällungs- und Filtrationsschritte wird nach Abtrennung des Natriumsulfat-Decahydrats ein drittes Filtrat erhalten, welches vor allem lösliche niedermolekulare Carbonsäuren, lösliches Lignin sowie weitere lösliche Substanzen aus der Schwarzlauge, wie Phenolate enthält. Die Konzentration dieser organischen niedermolekularen Säuren, Phenole sowie auch des löslichen Lignins ist hierbei im Vergleich zur ursprünglich eingesetzten Schwarzlauge stark erhöht, so dass aus diesem dritten Filtrat eine Vielzahl von in verschiedenen weiteren Verfahren oder auch nach Aufreinigung direkt verwertbaren Substanzen erhalten wird. Gemäß der Erfindung sind hierbei fakultativ einzelne oder mehrere aufeinanderfolgende der folgenden Schritte möglich, nämlich

- Rückführen des gesamten oder eines Teils des zuvor abgetrennten und in einem gesonderten Trocknungsschritt getrockneten und somit entwässerten Natriumsulfats in das dritte Filtrat, Auflösen des entwässerten Natriumsulfats, vorzugsweise bei einer Temperatur von etwa 30 °C in dem dritten Filtrat und wiederholen des Ausfällungsschritts von Natriumsulfat-Decahydrat, wodurch das in dem dritten Filtrat noch enthaltene Natriumsulfat noch vollständiger abgetrennt wird und insbesondere der Wassergehalt des dritten Filtrats durch die Hydratbildung drastisch abgesenkt werden kann,
- und/oder
- das Rückführen des dritten Filtrats in ein Zellstoffherstellungsverfahren, wodurch die Inhaltsstoffe des dritten Filtrats in dem Verfahren konzentriert werden und gegebenenfalls nach

einem oder mehreren weiteren Zyklen abgetrennt werden können, oder unmittelbar wie unten gezeigt verwendet werden können,

oder

- gegebenenfalls Durchführen einer reaktiven Extraktion des dritten Filtrats, mit welcher reaktiven Extraktion eine Gruppe von Produkten aus diesem dritten Filtrat abgetrennt werden können, wie beispielsweise niedermolekulare organische Säuren, wie Essigsäure und Ameisensäure,

5 - und/oder gegebenenfalls Verdampfen oder Destillieren des dritten Filtrats, um ein Produktkondensat enthaltend eine erste Fraktion von verschiedenen organischen niedermolekularen 10 Säuren, wie Essigsäure und Ameisensäure, sowie einen organischen Säuren, wie beispielsweise Milchsäure und Glykolsäure enthaltenden Produktrückstand zu enthalten. Mit der Verfahrensführung gemäß der vorliegenden Erfindung gelingt es somit nicht nur die Wassermenge, die in dem Verfahren im Kreislauf geführt werden muss, deutlich zu verringern sondern auch besonders viele verschiedene, gegebenenfalls gesondert verwertbare Inhaltsstoffe aus der 15 Schwarzlauge abzutrennen und insbesondere durch Anwenden der Ausfällungsschritte eine Konzentration an löslichen, niedermolekularen, organischen Säuren, wie beispielsweise Phenolsäuren und dgl. in dem dritten Filtrat so stark zu erhöhen, dass diese gesondert abgetrennt und einer Weiterverwendung zugeführt werden können. Selbstverständlich ist es gemäß der Erfindung möglich, die einzelnen Verfahrensschritte zu wiederholen und so eine noch bessere 20 Reinigung bzw. Abtrennung zu erreichen.

Weiterhin ist es möglich, dass das dritte Filtrat dem Zellstoff-Herstellungsverfahren unmittelbar als ein Hilfsmittel zugesetzt wird. So kann es beispielsweise zur Neutralisation von Prozessabwässern bei der Herstellung von ungebleichtem Papier; als Ansäuerungsmittel in einem 25 Vorhydrolyseverfahren des Kraft-Prozesses; als Neutralisierungs-Hilfsmittel von Braunalage; als Ansäuerungsmittel in einer Bleichlauge; zum Ersatz von Frischwasser und anorganischer Säure bei der Herstellung von Machine glazed Papier oder zum teilweisen Ersatz von Schwefelsäure bei der Tallölherstellung eingesetzt werden. Durch diesen Einsatz des dritten Filtrats kann somit nicht nur die Gesamtenergiebilanz des Verfahrens verbessert werden sondern insgesamt eine 30 Mehrzahl von wertvollen Zusatzstoffen wiederum in die Papier- und/oder Pappeherstellung eingebracht werden, welche ansonsten entweder verworfen oder nicht gezielt recycelt worden wären.

Indem, wie dies einer Weiterbildung der Erfindung entspricht, das Verfahren so geführt wird, 35 dass die Ausfällung von Lignin mit einem Zahlenmittel der Molmassenverteilung > 6 kDa durch Absenken eines pH-Werts von Schwarzlauge mittels CO_2 durchgeführt wird, gelingt es, eine Trennung des in der Schwarzlauge enthaltenen Lignins mit Hilfe von Fällungsschritten bei ver-

schiedenen pH-Werten zu erreichen, wodurch in einem ersten Schritt jene Ligninfraktionen bei einem basischen pH-Wert ausgefällt werden, die ein besonders hohes Molekulargewicht bzw. Zahlenmittel der Molmassenverteilung aufweisen. Diese Ligninfraktion kann, wie dies einem Fachmann bekannt ist, beispielsweise unmittelbar in der Papierherstellung eingesetzt werden 5 und auch beispielsweise zur Oberflächenverbesserung von Papier herangezogen werden. Die Verwendung von Lignin bei der Papierherstellung ist dem Fachmann bekannt und auch Probleme die durch einen Ligningehalt in dem Papier oder der Pappe auftreten können, wie beispielsweise für die Graufärbung von Papier sind dem Fachmann bekannt, so dass Lignin bei der Papierherstellung üblicherweise bei der Herstellung von braunem, nicht gebleichtem Papier 10 eingesetzt wird bzw. in der Pulpe belassen wird.

Indem, wie dies einer Weiterbildung der Erfindung entspricht, das Verfahren so geführt wird, dass das erste Filtrat mit Schwefelsäure auf einen sauren pH-Wert > 2, vorzugsweise einen pH- 15 Wert zwischen 2 und 3 angesäuert wird, gelingt es, eine zweite Ligninfraktion auszufällen, welche Ligninfraktion gegenüber der ersten ausgefällten Ligninfraktion ein verringertes Molekulargewicht aufweist. Diese Fraktion kann eventuell unmittelbar in der Papierherstellung verwendet werden, da sie das Papier nicht so stark färbt und brüchig macht wie Lignin mit einem höheren Zahlenmittel der Molmassenverteilung. Überraschenderweise hat sich jedoch gezeigt, dass durch das zweistufige Ausfällen von Lignin aus Schwarzlauge nicht nur bedeutend höhere 20 Ligninmengen aus der Schwarzlauge abgetrennt werden können, sondern insbesondere die wertvollen und in dem Naturprodukt Holz enthaltenen niedermolekularen, organischen Säuren auf diese Weise in dem gebildeten Filtrat nach der zweiten Ausfällung von Lignin aufkonzentriert werden können, ohne dass diese bei der Ausfällung von Lignin mitgerissen und mit ausgefällt werden. So wurde überraschenderweise festgestellt, dass bei der erfindungsge- 25 mäßen Verfahrensführung in den einzelnen Abtrennungsschritten lediglich sehr geringe Konzentrationen von etwa 0,05 g/kg an organischen, niedermolekularen Säuren mitgerissen und abgetrennt wurden, das zweite Filtrat eine gegenüber der ursprünglichen Schwarzlauge geringfügig erhöhte Konzentration an niedermolekularen Carbonsäuren in dem Bereich von 50 g/kg aufweist.

30 Dadurch, dass aus dem anorganische Salze, insbesondere $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{ H}_2\text{O}$ enthaltenden zweiten Filtrat im Wesentlichen reines $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{ H}_2\text{O}$ kristallisiert wird und die niedermolekularen Säuren wie Milchsäure, Glycolsäure, Ameisensäure, Vanillinsäure, Ferulasäure, Hydroxybutansäuren und Essigsäure im Filtrat verbleiben, werden zweierlei Effekte erreicht, einerseits wird das Filtrat an anorganischen Substanzen verarmt und das Natriumsulfat kann nahezu 35 quantitativ ausgefällt werden. Dadurch dass das Natriumsulfat als Decahydrat ausfällt, wird weiterhin der Wassergehalt des Filtrats stark verringert und die Konzentration an im Filtrat ver-

bleibenden organischen niedermolekularen Säuren wird dadurch weiter erhöht. Es kann durch diesen Schritt die Konzentration der niedermolekularen Carbonsäuren in dem Filtrat auf mehr als 100 g/kg erhöht werden. Dies erleichtert die gegebenenfalls nachfolgenden Trennungsschritte und führt zu einer hohen Ausbeute an niedermolekularen organischen Säuren am Ende 5 des Verfahrens.

Um die Konzentration der niedermolekularen organischen Säuren in dem zweiten Filtrat noch weiter zu erhöhen, wird das Verfahren gemäß einer Weiterbildung der Erfindung so geführt, dass das auskristallisierte Natriumsulfat.Decahydrat einer Trocknung unterworfen wird, dem zweiten Filtrat wieder zugesetzt wird und neuerlich durch Kühlen sowie gegebenenfalls Impfen 10 kristallisiert wird. Bei dieser Verfahrensführung wird während des Trocknens des Natriumsulfat.Decahydrats das Kristallwasser freigesetzt und abgedampft, wodurch wasserfreies Natriumsulfat gebildet wird, welches, wie bekannt, als Trocknungsmittel wirkt und eingesetzt werden kann. Dieses wasserfreie Natriumsulfat wird dem Filtrat der ersten Kristallisation wieder zu- 15 geführt, wo es sich wiederum bei Temperaturen von etwa 30 bis 35 °C auflöst. Das neuerliche Kühlen dieses Filtrats auf Temperaturen kleiner 25 °C, vorzugsweise kleiner 10 °C führt zu einem neuen Niederschlag von Natriumsulfat.Decahydrat, wodurch weiteres Wasser aus dem Prozess entzogen wird. Durch das Entziehen von Wasser aus dem Prozess wird die Konzentration an in dem verbleibende Filtrat enthaltenen niedermolekularen, organischen Säuren noch 20 weiter erhöht. Die in dem dritten Filtrat enthaltenen niedermolekularen, organischen Säuren umfassen hierbei wenigstens Milchsäure, Glycolsäure, Ameisensäure, Vanillinsäure, Ferulasäure, Hydroxybutansäuren und Essigsäure, welche in einem weiteren Schritt mittels Fraktionierungs-technologien voneinander getrennt werden können.

25 Es erübrigt sich in diesem Zusammenhang festzuhalten, dass in der als Ausgangsmaterial eingesetzten Schwarzlauge eine sehr große Vielzahl, üblicherweise mehr als 100 verschiedene niedermolekulare organische Säuren enthalten ist, welche im Prinzip mit der Verfahrensführung gemäß der Erfindung abgetrennt und mittels bekannter Verfahren aufgetrennt werden können. Die genannten Säuren, nämlich Milchsäure, Glycolsäure, Ameisensäure, Vanillinsäure, Ferula- 30 säure, Hydroxybutansäuren und Essigsäure stellen hierbei die entweder aus wirtschaftlichen Gesichtspunkten wichtigsten Säuren dar oder stellen die mengenmäßig größte in dem Ausgangsmaterial enthaltene Fraktion dar.

35 Gemäß einer Weiterbildung der Erfindung wird das Verfahren so geführt, dass die reaktive Extraktion des dritten Filtrats unter Einsatz einer Mischung enthaltend ein organisches Lösungsmittel wie beispielsweise 1-Octanol sowie wenigstens eines aus Trioctylphosphinoxid (TOPO) oder Trioctylamin (TOA) bei Temperaturen zwischen 20 und 80 °C durchgeführt wird. Mit einem

5 Zusatz von reaktiven Ionentauschern, wie Trioctylphosphinoxid oder Trioctylamin mit einer Mischung enthaltend wenigstens ein organisches Lösungsmittel gelingt es, niedermolekulare Säuren wie beispielsweise Essigsäure abzutrennen, wodurch die Zahl der Bestandteile, die in dem Eluat dieses Aufreinigungsverfahrens verblieben sind, weiter verringert wird. In dem wässerigen Eluat des Aufreinigungsverfahrens verbleiben in diesem Fall vor allem restliche Salze.

Indem, wie dies einer Weiterbildung der Erfindung entspricht, das Verfahren so geführt wird, dass ein Verdampfen oder Destillieren des dritten Filtrats als Wasserdampfdestillation zur Abtrennung von flüchtigen niedermolekularen Carbonsäuren durchgeführt wird, gelingt es, mehr 10 als 50 % der Ameisensäure und Essigsäure mit einer extremen hohen Reinheit abzuziehen, so dass zusätzlich oder alternativ zu der Behandlung mit einem reaktiven Ionentauscher eine weitere Möglichkeit geboten wird, Essigsäure und andere niedermolekulare Säuren aus dem Filtrat abzutrennen. Nach dem Verdampfen oder Destillieren bzw. nach Behandlung mit einem reaktiven Ionentauscher wird ein verbleibender Produktrückstand gemäß einer Weiterbildung 15 der Erfindung zur Gewinnung der phenolischen Komponenten, insbesondere von Vanillin oder Vanillinsäure und/oder Ferulasäure weiterverarbeitet. Eine derartige Weiterverarbeitung kann für eine kommerzielle Verwertung beispielsweise in einem Konzentrieren des Produktrückstands bestehen, wobei auch weitere Möglichkeiten, insbesondere um eine Trennung der phenolischen Komponenten in dem Produktrückstand von den verbliebenen Säuren, wie Milchsäure 20 und Glycolsäure oder auch Ameisensäuren zu erhalten, in das Verfahren gemäß der Erfindung als ein weiterer Schritt eingeführt werden, mit welchem vor einem Ansäuern des ersten Filtrats mit Schwefelsäure das Filtrat eingedickt wird, um den Feststoffgehalt in diesem Filtrat weiter zu erhöhen. Bei einer derartigen Erhöhung des Feststoffgehalts wird die Verseifung der 25 in diesem Filtrat enthaltenen Säuren mit der vorhandenen Lauge weiter vervollständigt, so dass ein Mitreißen von Säuren während der Verdampfung hintangehalten wird und ausschließlich Wasser verdampft wird.

Mit der erfindungsgemäßen Verfahrensführung konnte überraschenderweise Natriumsulfat 30 nahezu quantitativ, trotz des Vorhandenseins von gelösten und teilweise polaren organischen Substanzen, gefällt werden. Diese nahezu quantitative Kristallisation ist überraschend, da dem Fachmann bekannt ist, dass organische Stoffe, insbesondere polare organische Stoffe die Kristallisation von anorganischen Salzen verhindern und weiterhin in den existierenden sauren Filtraten aus der Papier- und Zellstoffherstellung nicht nur Natriumionen enthalten sind, sondern 35 beispielsweise auch größere Mengen an Kaliumionen enthalten sind, welche ebenfalls die Kristallisation von Natriumsulfat stören bzw. die Kristalle verunreinigen würden, was erstaunlicherweise jedoch nicht der Fall ist.

Mit dem Verfahren der Erfindung gelingt es somit, ein Aufreinigungsverfahren zur Verfügung zu stellen, mit welchem eine Vielzahl von wirtschaftlich wertvollen Produkten aus Schwarzlauge gewonnen werden kann, welche entweder unmittelbar eingesetzt werden können oder einer Weiterverarbeitung unterworfen werden können.

5

Die Erfindung wird nachfolgend anhand von Figuren und Ausführungsbeispielen näher erläutert.

10 In Fig. 1 ist ein Fließschema für ein Verfahren zur Isolation von Lignin aus Schwarzlauge sowie zur Abtrennung von Natriumsulfat aus einem organische niedermolekulare Säuren und phenolhaltige Komponenten enthaltenden Filtrat gezeigt, und in

Fig. 2 ist eine Verfahrensführung zur Fraktionierung von Schwarzlauge zur Gewinnung von verschiedenen wieder verwertbaren Endprodukten gezeigt.

15 Beispiel 1 beschreibt anhand von Fig. 1 ein Verfahren zur Isolation von Lignin aus Schwarzlauge sowie zur Abtrennung von Natriumsulfat aus einem organische niedermolekulare Säuren und phenolhaltige Komponenten enthaltenden Filtrat und die Gewinnung dieser Säuren und phenolhaltigen Komponenten.

20 Bei dem in Fig. 1 beschriebenen Fraktionierungsverfahren gemäß der Erfindung wird in einem ersten Schritt ein Massestrom 1 bestehend aus Schwarzlauge aus einem Kraft-Prozess mit einem pH-Wert von etwa 13 und einem Gehalt von 40 bis 46 Gew.-% Trockensubstanz in der Schwarzlauge in einen Fällungsbehälter 2 eingebracht und dort kontinuierlich mit einem zweiten Strom 3 bestehend aus Kohlendioxidgas durchmischt. Hierbei wird der pH-Wert der Schwarzlauge auf etwa pH 9 abgesenkt wodurch in einer ersten Fällung Lignin mit einem Zahlenmittel der Molmassenverteilung von > 6 kDa ausgefällt wird und aus dem Fällungsbehälter 2 mit bekannten Maßnahmen abgetrennt wird und in einem mit 4 bezeichneten Lagertank über eine Leitung 5 eingebracht wird und dort zwischengelagert werden kann. Selbstverständlich ist auch eine unmittelbare Weiterverwendung des Lignins mit einem Zahlenmittel der Molmassenverteilung von > 6 kDa denkbar, wie beispielsweise in gängigen duroplastischen Harzen und als Additiv zu thermoplastischen Harzen.

35 Das Filtrat aus der ersten Fällung bestehend aus einer an Lignin verarmten Schwarzlauge mit einem pH-Wert von etwa 9 und einem verringerten Feststoffgehalt von etwa 35 bis 38 Gew.-% Feststoffen, wie Lignin mit einem Zahlenmittel der Molmassenverteilung von < 6 kDa, an-organischen Salzen, niedermolekularen organischen Säuren und phenolischen Produkten sowie Rest Wasser wird über Leitung 6 einem zweiten Fällungsbehälter 7 zugeführt, in welchem

eine saure Fällung mit Schwefelsäure bei etwa pH 2, welche dem Behälter über Leitung 8 zugeführt wird, durchgeführt wird. Das bei dieser Fällung entstehende Gas, hauptsächlich CO₂ und H₂S wird bei 9 abgezogen und kann ggf. nach einer Reinigung wieder in dem Papier- bzw. Pappeherstellungsverfahren eingesetzt werden. Das bei der zweiten sauren Fällung ausgefällte Lignin mit einem Zahlenmittel der Molmassenverteilung von < 6 kDa wird bei 10 abgetrennt und in einem Zwischenlagertank 11 gelagert. Das Lignin mit einem Zahlenmittel der Molmassenverteilung von < 6 kDa kann in der Folge entweder ebenso wie das Lignin mit einem Zahlenmittel der Molmassenverteilung von > 6 kDa in duroplastischen Harzen oder als Additiv zu thermoplastischen Harzen eingesetzt werden oder aber aufgrund der verbesserten Löslichkeit und Verarbeitbarkeit sowie des Schmelzpunkts unmittelbar in der Papierherstellung gemeinsam mit Stärke in der Oberflächenanwendung zur Verstärkung der hydrophoben Papierleimung, als antioxidativer Stoff für die Haltbarmachung von Chemikalien und/oder Reinigungsmitteln und Lebensmitteln/Futtermitteln eingesetzt werden.

15 Das aus der zweiten Ligninfällung stammende saure Filtrat mit einem pH-Wert von etwa 2 wird über Leitung 12 einer ersten Kristallisation 13 zugeführt. Hierbei wird das Filtrat auf eine Temperatur von unter 10 °C, vorzugsweise unter 5 °C abgekühlt und da bei der Abkühlung üblicherweise Natriumsulfat-Decahydrat nicht spontan ausfällt, wird die Kristallisation durch Zusatz von Impfkristallen gestartet. Die ausgefällten Natriumsulfat-Decahydrat Kristalle werden bei 14 abgezogen und in einem Trockenbehälter 15 einer Trocknung bei einer Temperatur von mehr als 20 35 °C unterzogen. Das beim Trocknen anfallende Wasser wird über Leitung 16 abgezogen und kann in dem Verfahren wieder eingesetzt werden. In gleicher Weise können die gebildeten getrockneten Natriumsulfatkristalle, die nach dem Trocknen nunmehr wasserfrei sind, beispielsweise mit dem bei 17 abgezogenen Filtrat aus der ersten Kristallisation vereinigt werden, indem sie über Leitung 18 einer zweiten Kristallisation in einem Fällungsbehälter 19 zugeführt werden. Auch aus dieser Kristallisation wird das Filtrat bei 20 abgezogen und in Behälter 21 gesammelt, ebenso wie bei 22 die gebildeten Natriumsulfat-Decahydrat Kristalle abgezogen werden und im Behälter 23 gesammelt werden.

25 30 Es erübrigt sich festzuhalten, dass die Kristallisation von Natriumsulfat-Decahydrat so oft durchgeführt werden kann, bis kein Natriumsulfat mehr gebildet werden kann, da das Filtrat soweit verarmt ist, dass kein Natriumsulfat-Decahydrat mehr ausgefällt werden kann bzw. sämtliches Wasser des Filtrats durch das in sein Decahydrat überführtes Natriumsulfat aufgenommen wurde. Mit dieser Maßnahme gelingt es, den Wassergehalt des Prozesses, insbesondere des Aufarbeitungs- und Filtrationsprozesses deutlich zu verringern, wodurch sowohl Energie als auch 35 Waschsubstanzen eingespart werden können als auch die erhaltene Zielsubstanz, nämlich Natriumsulfat-Decahydrat durch Anwenden von relativ geringer Wärme wiederum in ein was-

serfreies Produkt bzw. einen wasserfreien Kristall übergeführt werden kann, wodurch einerseits eine Verarmung an Wasser erreicht wurde und andererseits ein sehr wertvolles Ausgangsmaterial, insbesondere ein Trockenmaterial gewonnen werden konnte. Durch die Fällung von Natriumsulfat-Decahydrat kann einerseits, bei entsprechender Anzahl von Fällungen nahezu das gesamte Wasser aus dem Prozess abgezogen werden, das erhaltene Natriumsulfat wieder in die Schwarzlauge eingebracht werden, um die Natrium/ Schwefel-Bilanz im Gleichgewicht zu halten und schließlich können noch die sogenannten Nicht-Prozess-Chemikalien, wie z.B. Kalium im ersten Filtrat oder im Filtrat der letzten Kristallisation aus dem Verfahren entfernt werden, was in der Papierherstellung einen wesentlichen Vorteil darstellt. Schließlich kann auch das letzte gewonnene Filtrat unmittelbar in der Tierfütterung eingesetzt werden, da sein Gehalt an organischen Säuren und Phenolen, welche einen positiven Effekt auf die Gesunderhaltung von Nutztieren haben, vergleichsweise hoch ist. Eine weitere Reinigung dieses Filtrats ist selbstverständlich ebenfalls möglich.

15 In Fig. 2 ist eine Verfahrensführung zur Fraktionierung von Schwarzlauge zur Gewinnung von verschiedenen wiederverwertbaren Endprodukten gezeigt. Gemäß Fig. 2 sind die Bezugszeichen von Fig. 1 soweit als möglich beibehalten. Bei 1 wird in einem Fällungsbehälter 2 Schwarzlauge, beispielsweise 1 kg einer Schwarzlauge, die einen Gehalt von 45 % Trocken-substanz, Rest Wasser sowie einem pH von 13 aufweist, eingebracht. Im Behälter 2 wird diese Schwarzlauge mittels des bei 3 aufgedrückten CO₂ begast, wodurch Lignin ausgefällt wird. Das ausgefällte Lignin wird über Leitung 5 als ein Ligninfilterkuchen mit hoher Molmasse ausgetragen, wobei hier etwa von 0,27 kg Lignin sowie 0,094 kg Wasser abgezogen werden. Bei 6 wird aus dem Fällungsbehälter 2 ein an Lignin verarmtes Filtrat abgezogen, welches im Wesentlichen frei von Fremdsubstanzen ist, welches einen pH von etwa 9 aufweist. Das Filtrat hat ein Gewicht von etwa 0,74 kg, wobei es etwa 0,46 kg Wasser enthält. In den Fällungsbehälter 7 werden bei 8 etwa 0,16 kg H₂SO₄ eingetragen und es wird eine saure Ligninfällung durchgeführt. Das hier entstehende CO₂-Gas und das H₂S-Gas werden über 9 abgezogen. Bei Fällung mit Schwefelsäure entstehen etwa 0,166 kg eines Filterkuchens, der etwa zur Hälfte aus Wasser und als andere Hälfte aus Lignin mit einem Molekulargewicht < 6 kDa besteht. Das ebenfalls entstehende saure Filtrat wiegt etwa 0,69 kg und enthält etwa 0,43 kg H₂O. Dieses Produkt wird bei 12 aus dem Behälter 7 abgezogen und einer einzigen Natriumsulfatkristallisation in einem Kristallisierungsbehälter 13 unterworfen. Hierbei werden etwa 0,395 kg Natriumsulfat-Decahydrat gebildet, die bei 14 aus dem System abgezogen werden. Das Filtrat der Kristallisation wird über die Leitung 17 abgezogen und einer Verdampfung bzw. gegebenenfalls weiteren Destillation in einem Verdampfer 24 unterworfen. Bei 25 wird ein Produktkondensat abgezogen, welches Ameisensäure, Essigsäure und Wasser in einer Menge von etwa 0,225 kg enthält. Das Bodenprodukt 32 der Destillation wird bei 26 abgezogen und enthält als Hauptbestandteile

Milchsäure und Glycolsäure in einer Menge von etwa 0,073 kg. Die Produkte aus der Destillation 24 können hierbei entweder weiter gereinigt werden oder unmittelbar einer Weiterverwertung zugeführt werden. Sie stellen wichtige Zusatzstoffe für beispielsweise Futtermittel oder Ausgangsmaterialien für die weiteren Produktionsschritte dar.

5

Wenn im Vergleich, wie dies ebenfalls in Fig. 2 gezeigt ist, das eingesetzte Ausgangsmaterial, nämlich 1 kg Schwarzlauge, die etwa 0,55 kg H₂O enthält, einer Verdampfung beispielsweise in einem Verdampfer 27 unterworfen wird, ist es erforderlich, etwa 0,48 kg H₂O zu verdampfen, um eine sogenannte schwere Schwarzlauge bzw. Dicklauge mit etwa 85 % Trockensubstanz zu erreichen, die in den Schwarzlaugeverbrennungskessel rückgeführt werden könnte. Bei der erfindungsgemäßen Verfahrensführung wird in dem Verdampfungs-Destillationsschritt 25 ein Produktkondensat abgezogen, welches lediglich 0,20 kg H₂O enthält, woraus ersichtlich ist, dass nur etwa die Hälfte der Menge an Wasser verdampft werden muss aufgrund der Bindung des Wassers in dem Natriumsulfat-Decahydrat. Natriumsulfat-Decahydrat ist in der Lage, Wasser rascher und zuverlässig zu binden. Aufgrund der zehn Kristallwasser werden große Mengen an Wasser aus dem System entfernt und Natriumsulfat-Decahydrat kann bereits bei extrem niedrigen Temperatur, die knapp über 35 °C liegen, in das wasserfreie Natriumsulfat überführt werden, so dass hier eine wesentliche Energieeinsparung bei dem Verfahren gemäß der Erfindung erzielt werden kann. Wenn der Fällungsschritt mehrfach durchgeführt wird, kann theoretisch nahezu das gesamte Wasser aus dem System, ausschließlich über die Fällung als Natriumsulfat-Decahydrat entfernt werden.

Schließlich könnte der bei 5 abgezogene Ligninfilterkuchen einer sauren Wäsche 29 unterworfen werden und das saure Produkt mit über Leitung 33 zugeführtem Wasser gewaschen werden. Die verbrauchte Waschflüssigkeit kann beispielsweise dem Verdampfer 27 über eine Leitung 30 rückgeführt werden. Bei diesem Schritt kann ein weiter gereinigtes Lignin bei 31 aus der Waschvorrichtung abgezogen werden, welches eine hohe Molekularmasse aufweist und nur mehr relativ geringe Mengen an Wasser. Hier können beispielsweise 0,27 kg Lignin sowie 0,09 kg Wasser bei 31 rückgewonnen werden.

30

Zusammenfassend ist erkennbar, dass durch den gemäß der Erfindung eingeführten Fällungsschritt mit Schwefelsäure, um Natriumsulfat-Decahydrat zu bilden, die im Kreislauf zu führende Wassermenge stark herabgesetzt bzw. sogar ganz entfernt werden kann. Hierbei kann beispielsweise die Hälfte des verdampfenden Wassers abgezogen werden, wenn der Fällungsschritt einmal durchgeführt wird, sowie auch größere Mengen bei mehrfachem Durchführen des Fällungsschritts, wodurch sich eine beträchtliche Energieeinsparung bei einer Verfahrens-

14

führung gemäß der Erfindung ergibt. Weiterhin können die Restprodukte sinnvoll weiterverarbeitet werden, beispielsweise in der Tierfuttermittelherstellung.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Abtrennung von Wasser sowie wenigstens einer Ligninfraktion, Ligninderivaten, niedermolekularen Carbonsäuren, Natriumsulfat oder einer Mischung davon aus Filtraten, die aus Schwarzlauge von einem Kraft-Prozesses stammen, dadurch gekennzeichnet, dass
 - vor einem ersten Trennungsschritt die Schwarzlauge auf einen Feststoffgehalt zwischen 25 und 55 Gew.-% Feststoffgehalt, vorzugsweise 30 bis 50 Gew.-% Feststoffgehalt konzentriert wird,
 - in dem ersten Trennungsschritt polymeres Lignin mit einem Zahlenmittel der Molmassenverteilung > 6 kDa durch Absenken eines pH-Werts von Schwarzlauge auf einen Wert im Bereich von pH 8 bis pH 10 (2, 3; Fig. 1), vorzugsweise etwa 9,5 ausgefällt und abfiltriert wird, wodurch neben Lignin mit einem Zahlenmittel der Molmassenverteilung > 6 kDa ein erstes Filtrat (6; Fig. 1) erhalten wird,
 - das erhaltene erste basische Filtrat mit Schwefelsäure angesäuert wird (7, 8; Fig. 1),
 - ein gebildeter Niederschlag bestehend aus Lignin mit einem Zahlenmittel der Molmassenverteilung von < 6 kDa durch Filtration abgetrennt wird (10, 11; Fig. 1) und ein zweites saures Filtrat erhalten wird (12, Fig. 1);
 - das zweite Filtrat auf eine Temperatur kleiner 25 °C, vorzugsweise kleiner 15 °C, besonders bevorzugt kleiner 10 °C, vorzugsweise kleiner 5 °C abgekühlt wird, wodurch eine Fraktion bestehend im Wesentlichen aus anorganischen Salzen, insbesondere $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{ H}_2\text{O}$ gegebenenfalls nach Zufügen von Impfkristallen auskristallisiert wird (13; Fig. 1);
 - Abfiltrieren des gebildeten im Wesentlichen aus anorganischen Salzen, insbesondere $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{ H}_2\text{O}$ bestehenden Niederschlags, wodurch ein drittes niedermolekulare Carbonsäuren lösliches Lignin sowie Reste der anorganischen Salze enthaltendes Filtrat erhalten wird (14; Fig. 1);
 - gegebenenfalls Rückführen von getrocknetem Natriumsulfat in das dritte Filtrat und Durchführen einer zweiten Kristallisation von $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{ H}_2\text{O}$ (18; Fig. 1); und/oder
 - gegebenenfalls Rückführen des dritten Filtrats in ein Zellstoff-Herstellungsverfahren (18; Fig. 1) oder
 - gegebenenfalls Durchführen einer reaktiven Extraktion des dritten Filtrats;
 - gegebenenfalls Verdampfen oder Destillieren des dritten Filtrats (24; Fig. 2), um ein Produktkondensat enthaltend eine erste Fraktion enthaltend eine Mehrzahl von voneinander verschiedenen organischen niedermolekulare Säuren sowie einen wenigstens organische Säuren und/oder Polyphenole enthaltenden Produktrückstand zu erhalten (25, 32; (Fig. 2).

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Ausfällung von Lignin mit einem Zahlenmittel der Molmassenverteilung > 6 kDa durch Absenken eines pH-Werts von Schwarzlauge mittels CO₂ durchgeführt wird (2, 3; Fig. 1).
- 5 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das erste Filtrat mit Schwefelsäure auf einen sauren pH-Wert größer 2, vorzugsweise einen pH-Wert zwischen 2 und 3 angesäuert wird (8; Fig. 1).
- 10 4. Verfahren nach Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, dass aus dem anorganische Salze, insbesondere Na₂SO₄.10 H₂O enthaltenden zweiten Filtrat im Wesentlichen reines Na₂SO₄.10 H₂O kristallisiert wird (13; Fig. 1).
- 15 5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die reaktive Extraktion des dritten Filtrats unter Einsatz einer Mischung enthaltend ein organisches Lösungsmittel, wie 1-Octanol sowie wenigstens eines aus Trioctylphosphinoxid oder Trioctylamin bei Temperaturen zwischen 20 und 80 °C durchgeführt wird.
- 20 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass ein Verdampfen oder Destillieren des dritten Filtrats als Wasserdampfdestillation zur Abtrennung von flüchtigen niedermolekularen Carbonsäuren durchgeführt wird (25; Fig. 2).
- 25 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass ein nach Verdampfen oder Destillieren des dritten Filtrats verbleibender Produktückstand zur Gewinnung von phenolischen Komponenten, insbesondere Vanillin oder Vanillinsäure und/oder Ferulasäure weiterverarbeitet wird (32; Fig. 2).

1/2

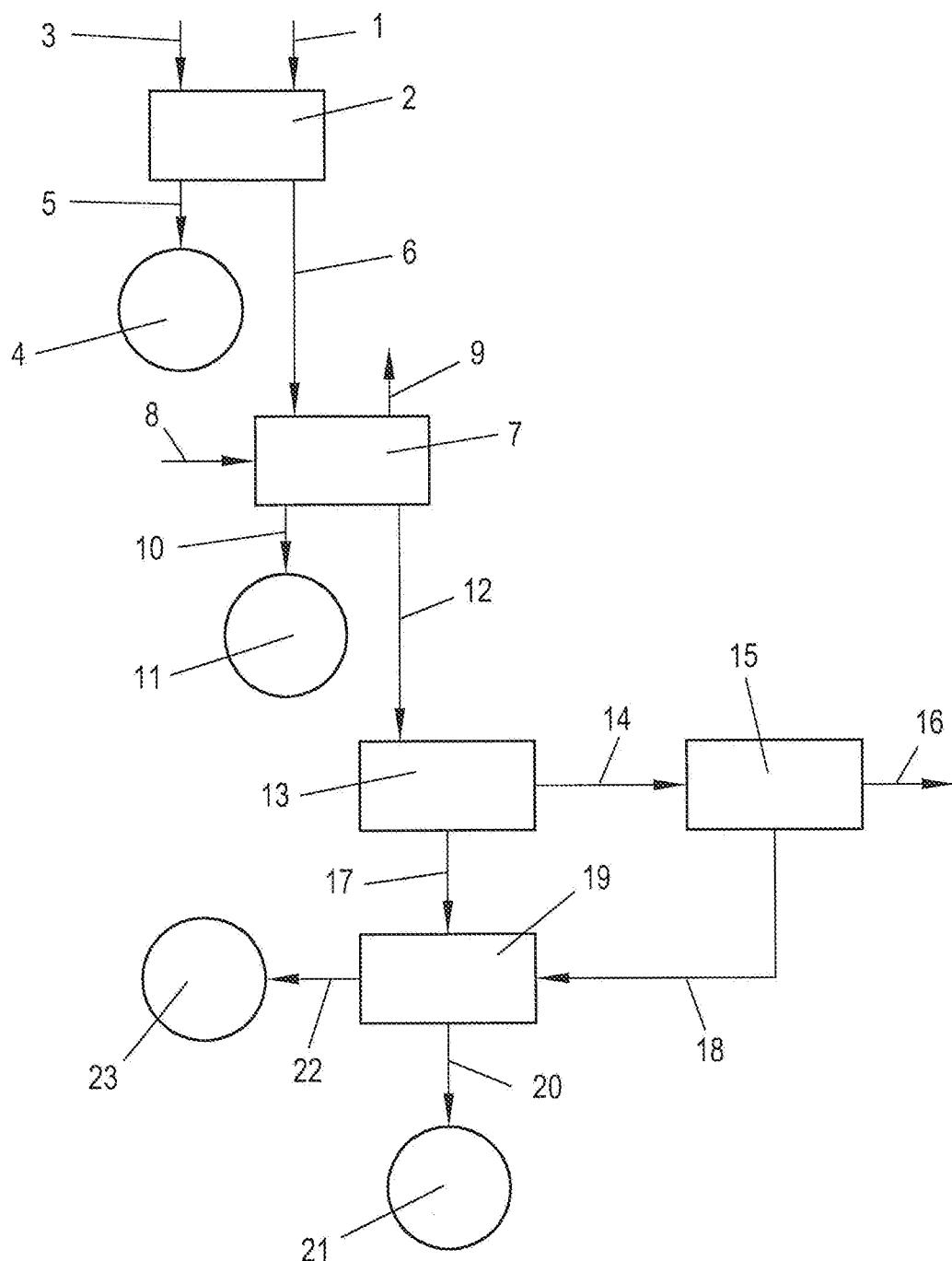
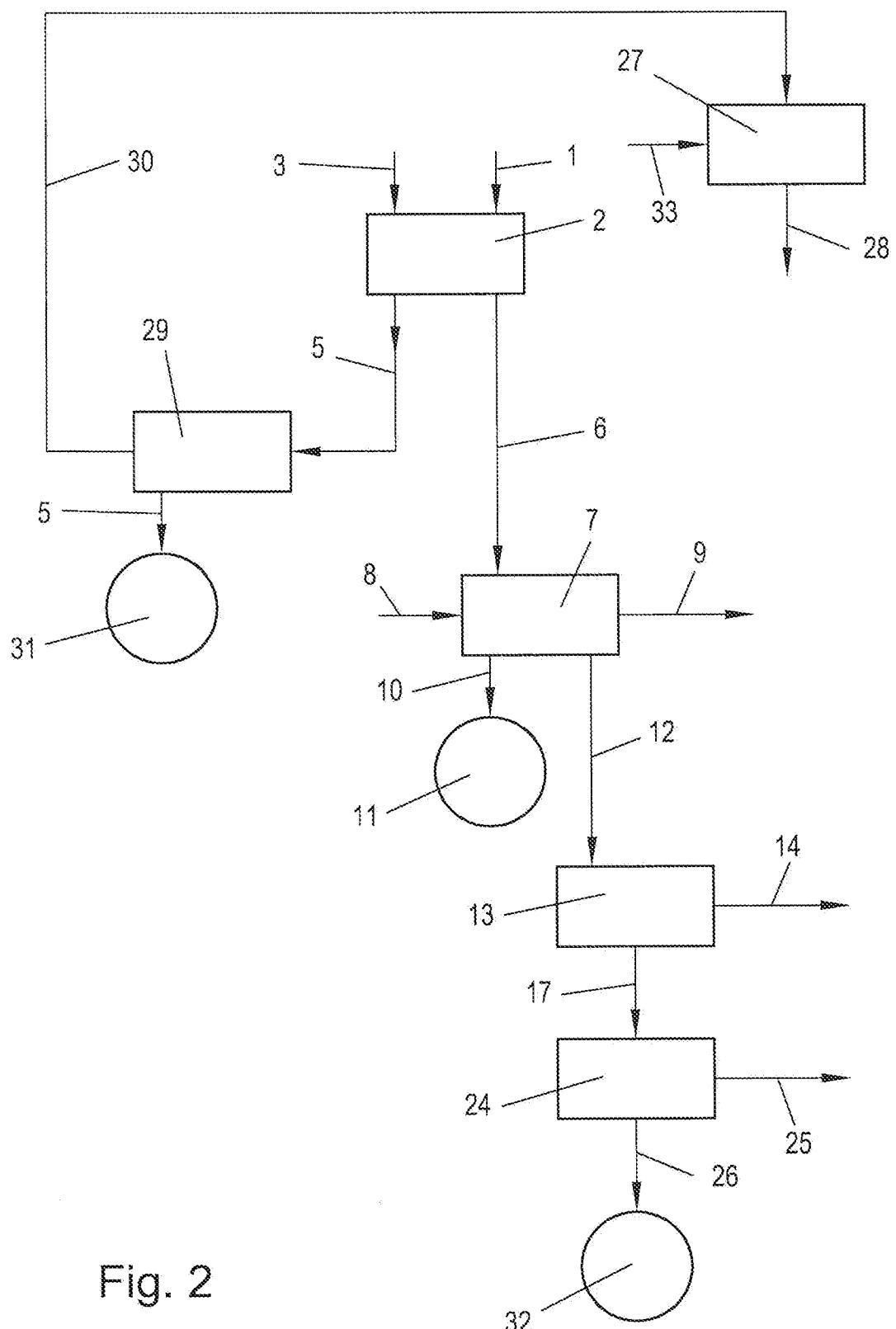


Fig. 1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/AT2024/060003

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08H 7/00(2011.01)i; **D21C 11/00**(2006.01)i

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)

C08H; C09J; D21H; 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)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	Martin A Hubbe ET AL. "Lignin Recovery from Spent Alkaline Pulping Liquors Using Acidification, Membrane Separation, and Related Processing Steps: A Review" <i>BioResources</i> , 01 February 2019 (2019-02-01), pages 2300-2351, Retrieved from the Internet: https://bioresources.cnr.ncsu.edu/wp-content/uploads/2019/02/BioRes_14_1_2300_Review_Hubbe_APKK_Lignin_Recovery_Spent_Alk_Pulping_Liq_Acidification_Membrane_Review_14733.pdf [retrieved on 2019-08-26] DOI: 10.15376/biores.14.1.2300-2351 XP055615480	1-4, 6, 7
A	section "Alternatives to the Recovery Boiler"; page 2333 - page 2334 section "Optimization of pH conditions"; page 2314 "Black Liquor Solids"; page 2315 table 5 section "Further Fractionation (Biorefining)"; page 2329	5

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 application or patent 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

15 March 2024

Date of mailing of the international search report

03 April 2024

Name and mailing address of the ISA/EP

European Patent Office
p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk
Netherlands (Kingdom of the)

Telephone No. (+31-70)340-2040

Facsimile No. (+31-70)340-3016

Authorized officer

Lindner, Claudia

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/AT2024/060003**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	AHSAN LABONI ET AL. "Recovery of Acetic Acid from the Prehydrolysis Liquor of Kraft Based Dissolving Pulp Production Process: Sodium Hydroxide Back Extraction from the Trioctylamine/Octanol System" <i>INDUSTRIAL & ENGINEERING CHEMISTRY RESEARCH</i> , Vol. 52, No. 26, 03 July 2013 (2013-07-03), pages 9270-9275 DOI: 10.1021/ie401285v ISSN: 0888-5885, XP093139866 page 78 - page 79	1, 5

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/AT2024/060003

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

INV. C08H7/00 D21C11/00

ADD.

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

C08H C09J D21H D21C

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	<p>Martin A Hubbe ET AL: "Lignin Recovery from Spent Alkaline Pulping Liquors Using Acidification, Membrane Separation, and Related Processing Steps: A Review", BioResources, 1. Februar 2019 (2019-02-01), Seiten 2300-2351, XP055615480, DOI: 10.15376/biores.14.1.2300-2351</p> <p>Gefunden im Internet:</p> <p>URL: https://bioresources.cnr.ncsu.edu/wp-content/uploads/2019/02/BioRes_14_1_2300_Review_Hubbe_APKK_Lignin_Recovery_Spent_Alk_Pulping_Liq_Acidification_Membrane_Review_14733.pdf</p> <p>[gefunden am 2019-08-26]</p>	1-4, 6, 7
A	<p>Absatz "Alternatives to the Recovery Boiler"; Seite 2333 – Seite 2334</p> <p>Absatz "Optimization of pH conditions";</p> <p>-/-</p>	5

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. 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 allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindnerischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindnerischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

15. März 2024

03/04/2024

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk

Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Lindner, Claudia

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>Seite 2314 "Black Liquor Solids"; Seite 2315 Tabelle 5 Absatz "Further Fractionation (Biorefining)"; Seite 2329</p> <p>-----</p> <p>AHSAN LABONI ET AL: "Recovery of Acetic Acid from the Prehydrolysis Liquor of Kraft Based Dissolving Pulp Production Process: Sodium Hydroxide Back Extraction from the Trioctylamine/Octanol System", INDUSTRIAL & ENGINEERING CHEMISTRY RESEARCH, Bd. 52, Nr. 26, 3. Juli 2013 (2013-07-03), Seiten 9270-9275, XP093139866, ISSN: 0888-5885, DOI: 10.1021/ie401285v</p> <p>Seite 78 - Seite 79</p> <p>-----</p>	1, 5