

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 788 759**

51 Int. Cl.:

**C08H 7/00** (2011.01)

**C08H 8/00** (2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **08.08.2014 PCT/EP2014/067134**

87 Fecha y número de publicación internacional: **12.02.2015 WO15018944**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.08.2014 E 14761802 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.02.2020 EP 3030598**

54 Título: **Procedimiento para la extracción de lignina de licor negro y productos elaborados con ella**

30 Prioridad:

**09.08.2013 DE 102013013189**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**22.10.2020**

73 Titular/es:

**SUNCOAL INDUSTRIES GMBH (100.0%)**

**Rudolf-Diesel-Strasse 15**

**14974 Ludwigsfelde, DE**

72 Inventor/es:

**WITTMANN, TOBIAS y**

**RICHTER, ISABELLA**

74 Agente/Representante:

**VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro**

ES 2 788 759 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la extracción de lignina de licor negro y productos elaborados con ella

- 5 La invención se refiere a un procedimiento para la extracción de lignina carbonizada no disuelta a partir de licor negro y productos producidos de este modo. La invención se refiere además de ello a la lignina carbonizada no disuelta extraída de este modo, así como al licor negro carbonizado separado de ésta.

## Definiciones

- 10 Licor negro:
- en la presente se trata en el caso del licor negro de un líquido que contiene lignina que se produce como licor residual en un proceso de fraccionamiento alcalino para biomasa, por ejemplo en un proceso KRAFT o en un proceso de hidróxido de potasio. El valor de pH del licor negro se encuentra en el intervalo alcalino, por regla general en un valor de pH de 12-14.

- 20 El licor negro puede contener además de lignina, también otros componentes orgánicos e inorgánicos. Es caracterizador del licor negro que la proporción de lignina se encuentra en la masa en seco orgánica en por encima del 50 %, en particular en por encima del 60 % o incluso en por encima del 70 %, y de esta manera claramente por encima de la proporción de lignina de biomasa de madera, que se encuentra en 15 % - 35 %. Con proporción de lignina se hace referencia en lo sucesivo a la suma de lignina Klason y lignina soluble en ácido.

- 25 El licor negro se denomina en lo sucesivo también como líquido con contenido de lignina.

Lignina estabilizada:

- 30 La lignina, la cual se sometió a una carbonización hidrotermal de acuerdo con el procedimiento de acuerdo con la invención a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 150 °C hasta aproximadamente 280 °C, preferentemente a entre 230 °C y 260 °C, se denomina en lo sucesivo como lignina estabilizada. La lignina estabilizada se denomina también como lignina carbonizada.

- 35 Por motivos de simplicidad se denomina la lignina, la cual se lleva durante la carbonización hidrotermal a lignina carbonizada, solo una vez finalizada la carbonización hidrotermal como lignina carbonizada. La lignina, la cual se lleva durante la carbonización hidrotermal a lignina carbonizada, se denomina como lignina.

Licor negro carbonizado:

- 40 el líquido, el cual contiene la lignina carbonizada tras la carbonización hidrotermal, pudiendo presentarse la lignina carbonizada o bien disuelta y/o como sustancia sólida que puede ser filtrada o carbono en el líquido, se denomina en lo sucesivo como licor negro carbonizado. También una vez que se ha separado la lignina carbonizada no disuelta del licor negro carbonizado, se denomina éste aún como licor negro carbonizado.

- 45 Por motivos de simplicidad se denomina el licor negro, el cual se lleva durante la carbonización hidrotermal a licor negro carbonizado, se denomina solo una vez finalizada la carbonización hidrotermal como licor negro carbonizado. Licor negro, el cual se lleva durante la carbonización hidrotermal a licor negro carbonizado, se denomina como licor negro.

Lignina disuelta /lignina carbonizada:

- 50 la lignina se denomina en lo sucesivo como lignina disuelta en el licor negro o como lignina carbonizada disuelta en el licor negro carbonizado, cuando no puede separarse mediante una filtración mediante un papel de filtro con un tamaño de poro de < 10 µm del licor negro o del licor negro carbonizado.

- 55 Lignina no disuelta /lignina carbonizada no disuelta:

- 60 la lignina se denomina en lo sucesivo como lignina no disuelta en el licor negro o como lignina carbonizada no disuelta en el licor negro carbonizado, cuando puede separarse mediante una filtración mediante un papel de filtro con un tamaño de poro de < 10 µm o mediante centrifugación o decantación del licor negro o del licor negro carbonizado. La lignina carbonizada no disuelta se denomina en lo sucesivo también como carbono sólido.

Carbono sólido:

- 65 en la presente se trata en el caso de un carbono sólido de una lignina no disuelta. Es caracterizador del carbono sólido, que la proporción del elemento químico carbono con respecto a la sustancia en seco orgánica no se encuentra en el 100 % o cercana al 100 %. Además del elemento químico carbono, se presentan también los

elementos químicos oxígeno e hidrógeno, así como otros elementos químicos en la sustancia sólida denominada en lo sucesivo como carbono sólido.

Precipitación de lignina disuelta /precipitación de lignina carbonizada disuelta:

5 con precipitación o precipitado se hace referencia en lo sucesivo a una transformación de más del 50 %, preferentemente de más del 60 %, de manera particularmente preferente de más del 70 % de la lignina disuelta o lignina carbonizada disuelta en lignina no disuelta o lignina carbonizada no disuelta. Puede extraerse por ejemplo mediante precipitación de lignina carbonizada disuelta, carbono sólido.

10 Masa en seco:

la masa en seco es el residuo de evaporación de un líquido, extraído en una evaporación bajo presión de entorno a 105 °C hasta el peso constante.

15 Masa en seco orgánica:

la masa en seco orgánica es la masa en seco menos la ceniza residual que permanece en una incineración a 815 °C hasta el peso constante.

20 Rendimiento de la lignina carbonizada no disuelta:

25 con rendimiento del carbono sólido o de la lignina carbonizada no disuelta se hace referencia en lo sucesivo al cociente de la masa en seco orgánica de la lignina carbonizada no disuelta (numerador) y la masa en seco orgánica del licor negro (denominador). La masa en seco orgánica de la lignina carbonizada no disuelta se determina tras su separación del licor negro carbonizado. La masa en seco orgánica del licor negro se determina antes de su suministro al procedimiento de acuerdo con la invención.

30 Distribución de tamaño de grano:

35 con distribución de tamaño de grano se entiende en lo sucesivo la distribución de Q3. La medición de la distribución de tamaño de grano de la lignina o de la lignina carbonizada se produce en una suspensión mediante difracción láser sin secado previo de la lignina o de la lignina carbonizada. Antes y/o durante la medición de la distribución de tamaño de grano se dispersa la muestra a medir con ultrasonidos durante tanto tiempo, hasta que se obtiene una distribución de tamaño de grano estable en varias mediciones.

Lignina carbonizada (no disuelta) coloidal:

40 con lignina carbonizada (no disuelta) coloidal ha de entenderse en lo sucesivo una suspensión de lignina carbonizada no disuelta en un líquido, no conformando la lignina carbonizada no disuelta en caso de una proporción de sustancia seca de > 1 % en el líquido ningún sedimento, sino estando distribuida de forma homogénea en éste. La distribución homogénea de la lignina carbonizada no disuelta en el líquido se logra mediante una polaridad lo suficientemente alta de las partículas de carbono sólidas. El D90 de la distribución de tamaño de partículas de la lignina carbonizada coloidal se encuentra por regla general en menos de 60 µm y el D50 por regla general en menos de 20 µm. En caso de suficiente dispersión con ultrasonidos el D90 de la distribución de tamaño de partículas de la lignina carbonizada coloidal se encuentra por regla general en menos de 30 µm, el D50 por regla general en menos de 10 µm. La distribución de tamaño de grano de la lignina carbonizada coloidal es por regla general unimodal.

50 Sedimento de lignina carbonizada no disuelta:

un sedimento de lignina carbonizada no disuelta se forma cuando la polaridad y/o la distribución de tamaño de partícula de la lignina carbonizada no disuelta se encuentra dispuesta de tal manera que al menos un 90 % de la lignina carbonizada no disuelta configura en caso de actuación de la fuerza de gravedad dentro de como máximo 5 minutos, una capa de sedimento.

55 Con sedimento fino de lignina carbonizada no disuelta ha de entenderse en lo sucesivo que el D90 de la distribución de tamaño de partículas se encuentra en menos de 1000 µm.

60 Con sedimento bruto ha de entenderse en lo sucesivo que el D90 de la distribución de tamaño de partícula se encuentra en más de 1000 µm.

Gas de escape de la carbonización hidrotermal:

65 con gas de escape de la carbonización hidrotermal se hace referencia en lo sucesivo al gas que no puede condensarse resultante durante una carbonización hidrotermal. El gas de escape consiste por regla general en al menos un 90 % en volumen (porcentaje de volumen) en dióxido de carbono.

## Descripción

5 El licor negro resulta como producto secundario de procesos de fraccionamiento alcalinos de biomasa leñosa, por ejemplo madera, paja, hierba leñosa, etc. Durante un proceso de fraccionamiento se lleva la lignina presente en la biomasa leñosa en condiciones alcalinas normalmente a temperatura de hasta 170 °C a solución y se separa entonces de componentes de la biomasa leñosa no solubles en estas condiciones. Un ejemplo de un proceso de fraccionamiento de este tipo alcalino se encuentra en la producción de celulosa de acuerdo con el procedimiento KRAFT en una instalación de producción de pulpa. Además de la lignina disuelta, el licor negro contiene otros componentes orgánicos y la proporción predominante de los productos químicos de cocción usados en el proceso de fraccionamiento. Estos se recuperan por regla general en la llamada recuperación de productos químicos del proceso de fraccionamiento. La recuperación de productos químicos del licor negro se produce de acuerdo con el estado de la técnica esencialmente en dos pasos, produciéndose en primer lugar una evaporación y unida a ella una concentración del contenido de sustancia en seco del licor negro. A continuación se quema la proporción de lignina del licor negro en una caldera de recuperación y se preparan los residuos de combustión y se recuperan de este modo los productos químicos de cocción contenidos en éste. La energía liberada durante la combustión de la proporción de lignina se aprovecha para la generación de calor y de electricidad.

20 En algunas instalaciones de producción de pulpa las calderas de recuperación trabajan en su límite de rendimiento máximo posible, de manera que un aumento de la generación de capacidad adicional de la instalación de generación de pulpa puede lograrse solamente, en cuanto que se establece una caldera de recuperación adicional o se reduce la cantidad de lignina a quemar en el licor negro, por ejemplo mediante una separación de la lignina del licor negro.

25 Una separación de lignina de licor negro antes de su combustión puede producirse por ejemplo mediante precipitación de la lignina mediante gases de reacción ácida con el licor negro, de ácidos orgánicos o inorgánicos, seguido de una separación de sólido-líquido. La lignina en bruto extraída de este modo tiene debido a impurezas aún presentes en particular debido a los productos químicos de cocción, una proporción de ceniza de 15 por ciento en masa hasta 30 por ciento en masa (15 % en masa - 30 % en masa) y ha de eliminarse por regla general como material residual. Ha podido verse que esta lignina en bruto puede liberarse mediante un lavado adicional por ejemplo con un ácido, hasta tal punto de impurezas orgánicas, que puede usarse por ejemplo en cementeras o instalaciones de generación de energía como combustible.

35 Normalmente no se separa sin embargo de la cantidad total de licor negro, que resulta en un proceso de fraccionamiento alcalino, la lignina. De la cantidad total de licor negro resultante se suministra más bien solo tanto licor negro a un procedimiento de separación para lignina, como es necesario, para lograr una descarga requerida de la caldera de recuperación. En un principio alternativo se suministra al procedimiento de separación para lignina como máximo tanto licor negro, que en la caldera de recuperación pueda extraerse del licor negro residual aún suficiente energía para su funcionamiento.

40 En un procedimiento optimizado, de dos pasos, de acuerdo con esta enseñanza (procedimiento de LignoBoost) se reduce el valor de pH del licor negro en primer lugar mediante dióxido de carbono ligeramente a aproximadamente 9,5 - 10,5 y se precipita a este respecto una parte de la lignina. A continuación se separan lignina y licor negro uno del otro en una deshidratación mecánica. El licor negro reducido solo ligeramente en el valor de pH se guía tras la separación de la lignina precipitada de vuelta a la instalación de producción de pulpa. La lignina deshidratada mecánicamente se resuspende con agua y se ajusta el valor de pH de la suspensión con ácido sulfúrico a aproximadamente 2. La suspensión se deshidrata a continuación mecánicamente, se lava la torta de filtro que se forma con agua de lavado ácida y se alcanza de este modo un contenido de ceniza en la torta de filtro de por debajo del 5 % en masa. El filtrado de la segunda deshidratación mecánica se devuelve por regla general a la instalación de producción de pulpa, para poder recuperar los productos químicos de cocción contenidos en éste. El agua de lavado se aprovecha por regla general para preparar la suspensión tras la primera deshidratación. La ventaja de un modo de procedimiento optimizado de este modo es el aseguramiento de una capacidad de retorno del licor negro tras la separación de la lignina precipitada mediante la ligera acidificación en el primer paso de procedimiento, así como el reducido contenido de ceniza tras el lavado ácido en el segundo paso de procedimiento, que permite una comercialización de la lignina, por ejemplo como combustible. La desventaja son los efectos de la integración de un procedimiento de este tipo en el balance de los productos químicos de cocción de la instalación de producción de pulpa, en particular cuando el filtrado se reconduce desde el segundo paso de deshidratación y con ello el azufre contenido en éste, a la instalación de producción de pulpa. Son desventajosos también los altos costes de funcionamiento que provocan el uso de dióxido de carbono y la necesidad de la separación del azufre introducido con el ácido sulfúrico, así como los bajos beneficios, los cuales pueden obtenerse con el uso de lignina como combustible. Este estado de la técnica los indican por ejemplo el documento WO 2013/070130 A1, el documento WO 2013/002687 A1, el documento WO 2012/177198 A1, el documento WO 2010/143997 A1 o el documento WO 2009/104995 A1.

65 Para una preparación adicional de la lignina separada y limpiada a partir del licor negro, de acuerdo con el procedimiento de dos pasos optimizado descrito arriba, para dar lugar a un carbono sólido, de valor más alto, es recomendable, suministrar la lignina limpiada a una carbonización hidrotermal y de este modo refinarla dando lugar a

un carbono sólido.

De acuerdo con el estado de la técnica se trata material orgánico en una carbonización hidrotermal a temperaturas de entre 150 °C y 300 °C en presencia de agua líquida y con una presión, la cual se encuentra por encima de la presión de vapor saturado, durante una duración de 30 minutos hasta 24 horas. El agua de reacción tiene antes del inicio de la carbonización hidrotermal por regla general un valor de pH neutro o mediante adición de un ácido, ácido. Tras finalización de una carbonización hidrotermal el valor de pH se encuentra esencialmente en el intervalo ácido. De acuerdo con el estado de la técnica se cataliza una carbonización hidrotermal mediante la adición de ácidos, por ejemplo, ácido cítrico. Los ácidos que se forman en una carbonización hidrotermal a partir de la biomasa actúan también de forma autocatalítica. El resultado de una carbonización hidrotermal es un carbono sólido, que presenta con respecto al material de uso un contenido de carbono más alto y un contenido de oxígeno más bajo (documento WO 2010/112230 A1).

En pruebas ha podido verse ahora que la lignina extraída de acuerdo con el procedimiento de dos pasos que se ha representado arriba (procedimiento de LignoBoost) a partir de licor negro, que se somete como material de uso a una carbonización hidrotermal, forma durante ésta, sedimentos sólidos en un recipiente de reacción usado, que obstaculizan o imposibilitan un funcionamiento de producción. Otra desventaja de una carbonización hidrotermal de la lignina obtenida de acuerdo con el estado de la técnica a partir de licor negro, es el esfuerzo de técnica de instalación debido a la combinación del procedimiento de dos pasos de precipitación y limpieza con una carbonización hidrotermal de acuerdo con el estado de la técnica.

Una carbonización hidrotermal directa de licor negro no es estado de la técnica. En el estado de la técnica más próximo (documento WO 2012/091906 A1) se propone, tratar licor negro hidrotermalmente a una temperatura de entre 250 °C y 300 °C y reducir de este modo la proporción no soluble en agua de sustancias sólidas a razón de al menos un 40 %. El objetivo de este estado de la técnica es despolimerizar la lignina en el licor negro mediante un tratamiento hidrotermal, para poder separar bien de este modo los oligómeros y monómeros fenólicos solubles en agua resultantes mediante filtración y suministrarlos como material de uso a procesos químicos posteriores. Este estado de la técnica no logra como resultado ninguna separación de la lignina del licor negro. El objetivo de la invención es superar las desventajas del estado de la técnica en la separación de lignina de licor negro.

El objetivo se consigue en particular con los procedimientos de las reivindicaciones 1 y 14.

La idea fundamental de estos procedimientos es que

- se somete el licor negro de un proceso de fraccionamiento alcalino a una carbonización hidrotermal,
- se separa del licor negro carbonizado una lignina carbonizada no disuelta,
- se guía el licor negro carbonizado restante de vuelta al proceso de fraccionamiento alcalino y
- se limpia la lignina carbonizada no disuelta separada del licor negro carbonizado.

Un procedimiento de acuerdo con la invención de acuerdo con la reivindicación 1, con el cual se separa lignina del licor negro, prevé a este respecto

- someter licor negro de un proceso de fraccionamiento alcalino, con un contenido de sustancia seca de al menos 20 % en masa en un primer paso de proceso (carbonización hidrotermal) a una carbonización hidrotermal, en la que
  - se reduce el valor de pH del licor negro antes o durante la carbonización hidrotermal o el valor de pH del licor negro carbonizado tras la carbonización hidrotermal hasta tal punto, que se obtiene con un rendimiento de al menos 20 % en masa lignina carbonizada no disuelta, y
  - el valor de pH del licor negro antes y durante la carbonización hidrotermal y el valor de pH del licor negro carbonizado tras la carbonización hidrotermal tienen al menos un valor de 7,
- se separa lignina carbonizada no disuelta, en un segundo paso de proceso (deshidratación) en gran medida del licor negro carbonizado y se suministra el licor negro carbonizado de nuevo al proceso de fraccionamiento alcalino,
- los componentes inorgánicos de la lignina carbonizada no disuelta separada del licor negro carbonizado se reduzcan en un tercer paso de proceso (limpieza) mediante un lavado y
- la lignina carbonizada no disuelta se obtiene con un contenido de sustancia seca de más del 40 % en masa.

En el marco de un procedimiento de acuerdo con la invención se somete por lo tanto licor negro a una carbonización hidrotermal, se separa una lignina carbonizada no disuelta del licor negro carbonizado y a continuación se libera de impurezas inorgánicas, lográndose mediante ajuste del valor de pH un rendimiento de la lignina carbonizada no disuelta de más de 20 % en masa. En este sentido puede estar previsto naturalmente, que se reduzca el valor de pH del licor negro antes y/o durante la carbonización hidrotermal y/o el valor de pH del licor negro carbonizado tras la carbonización hidrotermal hasta tal punto, que se obtenga con un rendimiento de al menos 20 % en masa lignina carbonizada no disuelta. Una reducción precisa del valor de pH puede ser llevada a cabo de este modo en particular

antes, durante y después de la carbonización hidrotermal.

5 Mediante un procedimiento de acuerdo con la invención puede separarse lignina de licor negro y valorizarse dando lugar a un carbono sólido en forma de lignina carbonizada no disuelta, lográndose un alto rendimiento. Debido a ello se facilita notablemente la separación de lignina de licor negro con respecto al estado de la técnica. La separación de la lignina y su valorización dando lugar a un carbono sólido o lignina carbonizada no disuelta puede producirse con un valor de pH de más de 7. Adicionalmente puede influirse mediante el uso del procedimiento de acuerdo con la invención en la calidad de la lignina carbonizada no disuelta, en particular en su distribución de tamaño de grano, en la proporción del elemento químico carbono en la masa en seco orgánica de la lignina carbonizada no disuelta o en la temperatura de ablandamiento de la lignina carbonizada no disuelta. Por lo demás puede lograrse basándose en el procedimiento de acuerdo con la invención, que la lignina carbonizada no disuelta se limpie de componentes inorgánicos.

15 De acuerdo con el estado de la técnica puede extraerse lignina limpiada de componentes inorgánicos en medida industrial solo mediante el llamado procedimiento de LignoBoost (véase arriba). Es caracterizador del procedimiento de LignoBoost que la separación y la limpieza de la lignina se produce en dos pasos, precipitándose en un primer paso la lignina del licor negro y separándose de éste y en un segundo paso, resuspendiéndose la lignina separada en un líquido y ajustándose mediante adición de ácido sulfúrico un valor de pH de entre 2 - 4. La lignina resuspendida se separa entonces del líquido y se lava con un ácido.

20 El presente procedimiento de acuerdo con la invención simplifica el estado de la técnica notablemente, en particular no se suministra la lignina obtenida en el procedimiento de precipitación y de limpieza de dos pasos descrito arriba a una carbonización hidrotermal, sino el licor negro. El procedimiento de acuerdo con la invención se diferencia además de ello del estado de la técnica debido a que la carbonización hidrotermal ni se cataliza mediante el ajuste de un valor de pH ácido de < 7, ni se logra mediante una autocatálisis durante la carbonización hidrotermal un valor de pH de < 7. De acuerdo con la invención el valor de pH del licor negro se encuentra antes y durante la carbonización y el valor de pH del licor negro carbonizado tras la carbonización hidrotermal en al menos 7, debido a lo cual se produce una carbonización hidrotermal.

25 30 En una variante de realización está previsto que el valor de pH del licor negro antes y durante la carbonización hidrotermal y el valor de pH del licor negro carbonizado tras la carbonización hidrotermal tengan al menos un valor de 8.

35 De manera alternativa o complementaria puede estar previsto que la lignina carbonizada no disuelta se separe en un segundo paso de proceso (deshidratación) con un valor de pH de al menos 7, en una variante con un valor de pH de al menos 8, en su mayor medida del licor negro carbonizado y se suministre el licor negro carbonizado de nuevo al proceso de fraccionamiento alcalino.

40 El procedimiento de acuerdo con la invención puede mejorarse debido a que la carbonización hidrotermal se lleva a cabo a una temperatura de entre 180 °C y 300 °C, preferentemente en un intervalo de aproximadamente 200 °C y aproximadamente 280 °C. En una variante se lleva a cabo la carbonización hidrotermal en un intervalo de aproximadamente 210 °C hasta aproximadamente 270 °C, preferentemente entre 230 °C y 260 °C.

45 En un ejemplo de realización la duración de la carbonización hidrotermal es de entre 60 y 600 minutos, preferentemente de entre 60 y 300 minutos, en un perfeccionamiento se encuentra en un intervalo de 120 a 240 minutos.

50 En una variante de procedimiento se suministra el licor negro al primer paso de proceso con un contenido de sustancia seca de al menos 25 % en masa, en un perfeccionamiento con un contenido de sustancia seca de al menos 30 % en masa. Preferentemente se limita el contenido de sustancia seca del licor negro, que se suministra al primer paso de proceso, a un valor de 50 % en masa.

55 La duración de la carbonización hidrotermal puede estar seleccionada de tal modo, que el valor de pH del licor negro carbonizado se encuentre a razón de al menos media unidad, preferentemente a razón de al menos una unidad por debajo del valor de pH del licor negro antes de la carbonización hidrotermal. En una variante de realización la duración de la carbonización hidrotermal puede estar seleccionada de tal modo, que el valor de pH del licor negro carbonizado se encuentre a razón de al menos 1,5 unidades, preferentemente a razón de al menos dos unidades por debajo del valor de pH del licor negro antes de la carbonización hidrotermal.

60 De manera alternativa o complementaria la temperatura de la carbonización hidrotermal puede seleccionarse de tal modo, que el valor de pH del licor negro carbonizado se encuentre a razón de al menos media unidad por debajo del valor de pH del licor negro antes de la carbonización hidrotermal. En una variante de realización la temperatura de la carbonización hidrotermal puede estar seleccionada de tal modo, que el valor de pH del licor negro carbonizado se encuentre a razón de al menos una unidad, o incluso a razón de al menos 1,5 unidades por debajo del valor de pH del licor negro antes de la carbonización hidrotermal. En un perfeccionamiento la temperatura de la carbonización hidrotermal está seleccionada de tal modo, que el valor de pH del licor negro carbonizado se encuentra a razón de al

menos dos unidades por debajo del valor de pH del licor negro antes de la carbonización hidrotermal.

En otra variante de realización se seleccionan tanto la duración, como también la temperatura de la carbonización hidrotermal, y se coordinan entre sí de tal manera que el valor de pH del licor negro carbonizado se encuentra a razón de los valores mencionados anteriormente por debajo del valor de pH del licor negro antes de la carbonización hidrotermal.

Puede estar previsto además de ello, que el valor de pH del licor negro se reduzca antes de la carbonización hidrotermal. En este sentido se ajusta por ejemplo un valor de pH de por debajo de 12, preferentemente un valor de pH de por debajo de 11 o incluso por debajo de 10. Un valor de pH no podrá ser preferentemente sin embargo de menos de 9. Para la reducción del valor de pH puede usarse por ejemplo un gas de reacción ácida con el licor negro, por ejemplo dióxido de carbono y/o gas de escape de la carbonización hidrotermal.

Puede estar previsto además de ello, que el valor de pH del licor negro carbonizado se reduzca antes del segundo paso de proceso. En este sentido se ajusta por ejemplo un valor de pH de por debajo de 10, preferentemente un valor de pH de por debajo de 9. En una variante sin embargo no se llegará a un valor de pH de por debajo de 7, preferentemente de 8. Para la reducción del valor de pH puede usarse por ejemplo un gas de acción ácida con el licor negro carbonizado, por ejemplo dióxido de carbono y/o gas de escape de la carbonización hidrotermal. De manera alternativa o adicional puede usarse también un ácido, como por ejemplo ácido sulfúrico.

En caso de presentarse además de la lignina en el licor negro otros polímeros, por ejemplo biomasa, tal como madera, paja, hierba, etc., celulosa, hemicelulosa y/o sus productos de degradación, por ejemplo glucosa, etc., entonces se forman a partir de estos polímeros orgánicos y sus productos de degradación durante la carbonización hidrotermal ácidos orgánicos, los cuales dan lugar a una reducción del valor de pH durante la carbonización hidrotermal. En este contexto puede estar previsto que en una variante de realización se reduzca el valor de pH durante la carbonización hidrotermal mediante el aumento de la proporción de biomasa, tal como madera, paja, hierba, celulosa, hemicelulosa y/o sus productos de degradación en el licor negro antes y/o durante la carbonización hidrotermal, no quedando un valor de pH sin embargo por debajo de 7 preferentemente de 8.

En una variante de realización está previsto de forma alternativa o complementaria a las características mencionadas anteriormente, que el valor de pH del licor negro caiga durante la carbonización hidrotermal a razón de al menos una unidad y como máximo a un valor de pH de 8.

Una variante del procedimiento de acuerdo con la invención puede prever además de ello, que se obtenga una distribución de tamaño de grano definida de la lignina carbonizada no disuelta, en cuanto que el valor de pH del licor negro se ajusta antes y/o durante la carbonización hidrotermal de tal manera que tras la carbonización hidrotermal se obtiene o bien una lignina carbonizada coloidal o un sedimento de lignina carbonizada.

En un ejemplo de realización se reduce una proporción de ceniza de la lignina carbonizada no disuelta mediante el lavado en el tercer paso de proceso a como máximo un 10 % en masa. En un perfeccionamiento se reduce la proporción de ceniza en este sentido a como máximo un 7 % en masa, preferentemente a como máximo un 5 % en masa. La lignina carbonizada no disuelta puede lavarse para ello en el tercer paso de proceso con un líquido, preferentemente con agua o un ácido, en particular con ácido sulfúrico. En correspondencia con ello puede lavarse la lignina carbonizada no disuelta en el tercer paso de proceso con un líquido y reducirse de este modo una proporción de ceniza de la lignina carbonizada no disuelta a como máximo un 10 % en masa, en un perfeccionamiento a como máximo un 7 % en masa, preferentemente a como máximo un 5 % en masa.

En un ejemplo de realización el valor de pH del líquido (de lavado) usado para la limpieza de la lignina carbonizada no disuelta se encuentra tras la limpieza de la lignina carbonizada no disuelta en el tercer paso de proceso en al menos 7, preferentemente en al menos 8.

El valor de pH del líquido (de lavado) usado para la limpieza de la lignina carbonizada no disuelta en el tercer paso de proceso se desvía en un ejemplo de realización como máximo una media unidad del valor de pH del licor negro carbonizado antes del segundo paso de proceso.

De manera alternativa o complementaria el valor de pH del líquido (de lavado) usado para la limpieza de la lignina carbonizada no disuelta en el tercer paso de proceso se desvía como máximo una media unidad del valor de pH de la lignina carbonizada antes del segundo paso de proceso. El valor de pH de la lignina carbonizada no disuelta tras el segundo paso de proceso puede medirse por ejemplo en una suspensión al 10 % de una muestra de la lignina carbonizada no disuelta con agua destilada.

Las variantes que se han indicado arriba de un procedimiento de acuerdo con la invención pueden combinarse naturalmente también entre sí.

En lo sucesivo se divulgan a modo de ejemplo otras formas de realización posibles del procedimiento de acuerdo con la invención, que pueden combinarse respectivamente con las variantes y características que se han

mencionado anteriormente.

Una forma de realización del procedimiento de acuerdo con la invención se caracteriza por ejemplo porque el proceso de fraccionamiento alcalino, del que procede el licor negro y al cual se suministra de nuevo el licor negro carbonizado, se usa para la preparación de celulosa en una instalación de producción de pulpa.

Con estos antecedentes se propone de acuerdo con otro aspecto de la invención un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 14, que soluciona igualmente el objetivo propuesto. En este sentido está previsto, que

- 10 - se someta licor negro con un contenido de sustancia seca de al menos 20 % en masa de una instalación de producción de pulpa en un primer paso de proceso (carbonización hidrotermal) a una temperatura de entre 180 °C y 300 °C durante al menos 60 minutos y como máximo 600 minutos a una carbonización hidrotermal, en la que
  - 15     ◦ el valor de pH se reduce durante la carbonización hidrotermal a razón de al menos una unidad y como máximo a un valor de pH de 8 y
  - precipitándose a este respecto del licor negro con un rendimiento de al menos 20 % en masa lignina carbonizada no disuelta (o un carbono sólido),
- 20 - la lignina carbonizada no disuelta se separe en un segundo paso de proceso (deshidratación) en su mayor medida del licor negro carbonizado,
  - el licor negro carbonizado se suministre de nuevo a la instalación de producción de pulpa,
  - los componentes inorgánicos de la lignina carbonizada no disuelta separada del licor negro carbonizado se reduzcan en un tercer paso de proceso (limpieza) mediante un lavado y
- 25 - la lignina carbonizada no disuelta se obtenga con un contenido de sustancia seca de más del 40 % en masa. Las ventajas y características mencionadas en relación con un proceso de acuerdo con la invención de acuerdo con el primer aspecto de la invención pueden combinarse y lograrse a este respecto esencialmente también con un procedimiento de acuerdo con el segundo aspecto,
- 30 de manera que se remite a las explicaciones anteriores.

En una forma de realización de un procedimiento de acuerdo con la invención se realiza el tercer paso de proceso dentro del segundo paso de proceso preferentemente en una prensa de correa, en una prensa de filtros de cámara o prensa de filtros de membrana como lavado de torta de filtro (limpieza en un paso).

Una forma de realización de este tipo de un procedimiento de acuerdo con la invención para la separación de lignina de licor negro de un proceso de fraccionamiento alcalino se caracteriza entonces en particular porque

- 40 - licor negro con un contenido de sustancia seca de al menos 20 % en masa se somete en un primer paso de proceso (carbonización hidrotermal) a una carbonización hidrotermal, en la que
  - el valor de pH del licor negro antes o durante la carbonización hidrotermal o el valor de pH del licor negro carbonizado tras la carbonización hidrotermal se reducen hasta tal punto que con un rendimiento de al menos 20 % en masa se obtiene lignina carbonizada no disuelta y el valor de pH del licor negro antes o durante la carbonización hidrotermal y el valor de pH del licor negro carbonizado tras la carbonización hidrotermal tienen al
  - 45 menos un valor de 7, preferentemente al menos un valor de 8,
  - la lignina carbonizada no disuelta se separa en el segundo paso de proceso (deshidratación) con un valor de pH de al menos 7, preferentemente de al menos 8, en su mayor medida del licor negro carbonizado, obteniéndose una torta de filtro y devolviéndose el licor negro carbonizado de nuevo al proceso de fraccionamiento alcalino,
  - los componentes inorgánicos de la lignina carbonizada no disuelta separada del licor negro carbonizado se reducen en un tercer paso de proceso (limpieza) mediante un lavado de torta de filtro directamente posterior, y
  - 50 - se obtiene lignina carbonizada no disuelta con un contenido de sustancia seca de más del 40 % en masa.

La ventaja de esta forma de realización es que para la realización del segundo y del tercer paso de proceso solo ha de preverse una instalación/máquina. Esta forma de realización se diferencia de este modo por ejemplo del estado de la técnica debido a que la separación de la lignina se produce en un paso de procedimiento. Se renuncia en particular a una resuspensión de la lignina carbonizada no disuelta separada en el segundo paso de proceso del licor negro carbonizado.

En otra forma de realización preferente de un procedimiento de acuerdo con la invención se realiza el tercer paso de proceso a continuación del segundo paso de proceso (limpieza en 2 pasos).

En este sentido entonces por ejemplo

- 65 - se mezcla una torta de filtro resultante del segundo paso de proceso, consistente en lignina carbonizada no disuelta (o carbono sólido) y en licor negro carbonizado no separado, con un líquido de limpieza y se lava con éste,

- la lignina carbonizada no disuelta lavada se separa a continuación de nuevo del líquido de lavado y
- la torta de filtro obtenida de este modo se continúa liberando opcionalmente antes de salir del tercer paso de proceso en un lavado de torta de filtro de componentes inorgánicos.

5 Esta forma de realización puede perfeccionarse debido a que, en cuanto que

- se mezcla una torta de filtro resultante del segundo paso de proceso, consistente en lignina carbonizada no disuelta (o carbono sólido) y en licor negro carbonizado no separado, con un líquido de limpieza, preferentemente con un ácido, y se lava con éste,
- 10 - la lignina carbonizada no disuelta lavada se separa a continuación de nuevo del líquido de lavado y se separa preferentemente mediante una prensa de correa, prensa de filtros de cámara o prensa de filtros de membrana y
- la torta de filtro obtenida de este modo se continúa liberando opcionalmente antes de salir del tercer paso de proceso en un lavado de torta de filtro preferentemente con agua o un ácido, de componentes inorgánicos.

15 Una forma de realización del procedimiento de acuerdo con la invención se caracteriza por ejemplo porque

- licor negro del procedimiento de fraccionamiento alcalino con un contenido de sustancia seca de al menos 20 % en masa se somete en un primer paso de proceso (carbonización hidrotermal) a una carbonización hidrotermal, en la que
- 20 - el valor de pH del licor negro se reduce antes de la carbonización hidrotermal hasta tal punto que se precipita lignina del licor negro,
- el valor de pH del licor negro dado el caso más allá durante o el valor de pH del licor negro carbonizado tras la carbonización hidrotermal se reducen hasta tal punto que con un rendimiento de al menos 20 % en masa se obtiene lignina carbonizada no disuelta y el valor de pH del licor negro antes y durante la carbonización hidrotermal y el valor de pH del licor negro carbonizado tras la carbonización hidrotermal tienen al menos un
- 25 - valor de 7, preferentemente al menos un valor de 8,
- 30 - la lignina carbonizada no disuelta se separa en un segundo paso de proceso (deshidratación) con un valor de pH de al menos 7, preferentemente de al menos 8, en gran medida del licor negro carbonizado y se suministra el licor negro carbonizado de nuevo al procedimiento de fraccionamiento alcalino,
- los componentes inorgánicos de la lignina carbonizada no disuelta separada del licor negro carbonizado se
- 35 - reduzcan en un tercer paso de proceso (limpieza) mediante un lavado y
- la lignina carbonizada no disuelta se obtiene con un contenido de sustancia seca de más del 40 % en masa.

40 En esta forma de realización del procedimiento de acuerdo con la invención se precipita la lignina, la cual se presenta en primer lugar disuelta en el licor negro, y se suministra entonces a la carbonización hidrotermal. También en este caso se trata en el caso del licor negro de licor residual de un procedimiento de fraccionamiento alcalino. Esta forma de realización del procedimiento de acuerdo con la invención comprende por lo tanto un paso de precipitación antes de la carbonización hidrotermal, en el cual se reduce el valor de pH del licor negro hasta tal punto que se precipita lignina de éste, preferentemente a un valor de entre 9,5 y 10,5. Para la reducción del valor de pH se

45 pueden usar ácidos o gases, los cuales reaccionan ácidamente con el licor negro. Preferentemente se usa CO<sub>2</sub> y/o gas de escape de la carbonización hidrotermal para la reducción del valor de pH.

Otra forma de realización del procedimiento de acuerdo con la invención se caracteriza por ejemplo porque

- 50 - licor negro con un contenido de sustancia seca de al menos 20 % en masa se somete en un primer paso de proceso (carbonización hidrotermal) a una carbonización hidrotermal, en la que
- el valor de pH del licor negro se encuentra o se ajusta antes de la carbonización hidrotermal de tal manera que la lignina está disuelta en el licor negro,
- 55 - el valor de pH del licor negro durante la carbonización hidrotermal o el valor de pH del licor negro carbonizado tras la carbonización hidrotermal se reducen hasta tal punto que con un rendimiento de al menos 20 % en masa se obtiene lignina carbonizada no disuelta y el valor de pH del licor negro antes o durante la carbonización hidrotermal y el valor de pH del licor negro carbonizado tras la carbonización hidrotermal tiene al menos un valor
- 60 - de 7, preferentemente un valor de al menos 8,
- la lignina carbonizada no disuelta se separa en un segundo paso de proceso (deshidratación) con un valor de pH de al menos 7, preferentemente de al menos 8, en gran medida del licor negro carbonizado y se suministra el licor negro carbonizado de nuevo al procedimiento de fraccionamiento alcalino,
- 65 - los componentes inorgánicos de la lignina carbonizada no disuelta separada del licor negro carbonizado se

reduzcan en un tercer paso de proceso (limpieza) mediante un lavado y

- la lignina carbonizada no disuelta se obtiene con un contenido de sustancia seca de más del 40 % en masa.

5 En esta forma de realización del procedimiento de acuerdo con la invención la lignina está disuelta antes de la carbonización hidrotermal en el licor negro. También en este caso se trata en el caso del licor negro de licor residual de un procedimiento de fraccionamiento alcalino. La lignina, la cual no está disuelta en el licor negro, puede disolverse en primer lugar mediante aumento del valor de pH y suministrarse entonces como lignina disuelta a la carbonización hidrotermal. La lignina disuelta se precipita en esta forma de realización al menos parcialmente durante la carbonización hidrotermal. Tras la carbonización hidrotermal puede producirse una precipitación adicional de la lignina carbonizada disuelta aún en el licor negro carbonizado, no quedando un valor de pH sin embargo por debajo de 7, preferentemente de 8.

15 Una variante del procedimiento de acuerdo con la invención puede prever además de ello, que se logre el rendimiento de al menos 20 % en masa de lignina carbonizada no disuelta a al menos 50 %, por ejemplo hasta al menos 60 %, preferentemente hasta al menos 70 %, durante la carbonización hidrotermal. Esto puede lograrse en cuanto que, al menos el 50 %, preferentemente al menos el 60 %, de la lignina carbonizada no disuelta separada en el segundo paso de proceso del licor negro carbonizado, se obtenga durante la carbonización hidrotermal de la lignina disuelta en el licor negro. A este respecto se seleccionan y ajustan, tal como se ha representado anteriormente, la duración y/o la temperatura y/o la reducción del valor de pH de tal manera que se logra el rendimiento de al menos 20 % en masa de la lignina carbonizada no disuelta a al menos 50 %, por ejemplo hasta al menos 60 %, preferentemente hasta al menos 70 %, durante la carbonización hidrotermal. Una forma de realización de este tipo prevé en particular a modo de resumen por lo tanto,

- 25 - someter licor negro de un proceso de fraccionamiento alcalino, con un contenido de sustancia seca de al menos 20 % en masa en un primer paso de proceso (carbonización hidrotermal) a una carbonización hidrotermal, en la que

- 30
  - el valor de pH del licor negro tiene antes, durante o del licor negro carbonizado tras la carbonización hidrotermal hasta tal punto, que se obtiene con un rendimiento de al menos 20 % en masa lignina carbonizada no disuelta,
  - el valor de pH del licor negro tiene antes, durante y el licor negro carbonizado tras la carbonización hidrotermal al menos un valor de 7 y
  - 35 ◦ se logra al menos el 50 %, por ejemplo hasta al menos 60 %, preferentemente hasta al menos 70 %, del rendimiento de la lignina carbonizada no disuelta durante la carbonización hidrotermal,

- lignina carbonizada no disuelta en un segundo paso de proceso (deshidratación) en gran medida se separa del licor negro carbonizado y se suministra el licor negro carbonizado de nuevo al proceso de fraccionamiento alcalino,
- 40 - los componentes inorgánicos de la lignina carbonizada no disuelta separada del licor negro carbonizado se reduzcan en un tercer paso de proceso (limpieza) mediante un lavado y
- la lignina carbonizada no disuelta se obtiene con un contenido de sustancia seca de más del 40 % en masa.

45 En lo sucesivo se divulgan a modo de ejemplo otros dos ejemplos de realización alternativos para un procedimiento de acuerdo con la invención.

De esta manera puede estar previsto un procedimiento para la separación de lignina de licor negro, en el que

- 50 - licor negro con un contenido de sustancia seca de al menos 20 % en masa se somete en un primer paso de proceso (carbonización hidrotermal) a una carbonización hidrotermal, en la que

- se reduce el valor de pH del licor negro antes o durante la carbonización hidrotermal o el valor de pH del licor negro carbonizado tras la carbonización hidrotermal hasta tal punto, que se obtiene con un rendimiento de al menos 20 % en masa de lignina carbonizada no disuelta y

- 55 - la distribución de tamaño de grano de la lignina carbonizada no disuelta se ajusta mediante ajuste del valor de pH del licor negro antes y/o durante la carbonización hidrotermal de tal manera que se forma un carbono sólido coloidal o lignina carbonizada no disuelta coloidal, no quedando el valor de pH del licor negro antes y durante la carbonización hidrotermal por debajo de un valor de 10, y teniendo el licor negro carbonizado tras la carbonización hidrotermal al menos un valor de pH de 7, preferentemente de 8,

- 60 - la lignina carbonizada no disuelta se separa en un segundo paso de proceso (deshidratación) con un valor de pH de al menos 7, preferentemente de al menos 8, en gran medida del licor negro carbonizado y se suministra el licor negro carbonizado de nuevo al procedimiento de fraccionamiento alcalino,

- 65 - los componentes inorgánicos de la lignina carbonizada no disuelta separada del licor negro carbonizado se

reduzcan en un tercer paso de proceso (limpieza) mediante un lavado y

- la lignina carbonizada no disuelta se obtiene con un contenido de sustancia seca de más del 40 % en masa.

5 En esta variante de realización se logra mediante ajuste del valor de pH del licor negro, que se forme una lignina carbonizada no disuelta coloidal. Para ello el valor de pH se encuentra antes y durante la carbonización hidrotermal en un valor de  $\geq 10$ . Mediante este ajuste del valor de pH se logra que se suprima una polimerización de la lignina durante la carbonización hidrotermal. Se logra además de ello, que la distribución de tamaño de partículas y los grupos funcionales de la lignina carbonizada se encuentren de tal manera, que se forme una lignina carbonizada no disuelta coloidal. La lignina carbonizada no disuelta coloidal se separa preferentemente mediante una filtración a una temperatura de preferentemente al menos 60 °C del licor negro carbonizado.

En la segunda variante alternativa está previsto un procedimiento, en el que

15 - licor negro con un contenido de sustancia seca de al menos 20 % en masa se somete en un primer paso de proceso (carbonización hidrotermal) a una carbonización hidrotermal, en la que

20 - el valor de pH del licor negro se reduce antes, durante o el licor negro carbonizado tras la carbonización hidrotermal hasta tal punto, que se obtiene con un rendimiento de al menos 20 % en masa lignina carbonizada no disuelta y

25 - la distribución de tamaño de grano de la lignina carbonizada no disuelta se ajusta mediante ajuste del valor de pH del licor negro antes y/o durante la carbonización hidrotermal de tal manera que se forma sedimento fino de lignina carbonizada no disuelta y el licor negro carbonizado tiene tras la carbonización hidrotermal un valor de pH de al menos 7, preferentemente de al menos 8,

30 - la lignina carbonizada no disuelta se separa en un segundo paso de proceso (deshidratación) con un valor de pH de al menos 7, preferentemente de al menos 8, en gran medida del licor negro carbonizado y se suministra el licor negro carbonizado de nuevo al procedimiento de fraccionamiento alcalino,

35 - los componentes inorgánicos de la lignina carbonizada no disuelta separada del licor negro carbonizado se reduzcan en un tercer paso de proceso (limpieza) mediante un lavado y

35 - la lignina carbonizada no disuelta se obtiene con un contenido de sustancia seca de más del 40 % en masa.

El valor de pH del licor negro se encuentra en este sentido antes de la carbonización hidrotermal preferentemente en  $> 7$ , de manera particularmente preferente en  $> 8$ , y durante la carbonización hidrotermal entre 7 y 11, de manera particularmente preferente entre 8 y 10.

40 En esta variante de realización se logra mediante ajuste del valor de pH del licor negro, que se forme un sedimento fino de lignina carbonizada no disuelta. Para ello ha de preverse preferentemente antes de la carbonización hidrotermal un valor de pH de  $> 8$ . Durante la carbonización hidrotermal ha de preverse preferentemente un valor de pH de entre 8 y 11. Mediante este ajuste del valor de pH se logra que se suprima en gran medida la formación de partículas gruesas mediante una polimerización de la lignina durante la carbonización hidrotermal. Se logra además de ello, que la distribución de tamaño de partículas y los grupos funcionales de la lignina carbonizada se encuentren de tal manera, que se forme un sedimento fino de lignina carbonizada.

50 En el marco de la invención se proponen además de ello los productos (intermedios) que resultan del uso de un procedimiento de acuerdo con la invención, es decir, un carbono sólido o lignina carbonizada no disuelta y un licor negro carbonizado, respectivamente con propiedades específicas.

55 La calidad descrita a continuación, del primer producto, de la lignina carbonizada no disuelta, se logra a este respecto tras el tercer paso de proceso de un procedimiento de acuerdo con la invención, de limpieza. La calidad descrita a continuación, del segundo producto, del licor negro carbonizado, se logra de acuerdo con el segundo paso de proceso de un procedimiento de acuerdo con la invención, de deshidratación.

El primer producto de acuerdo con la invención está caracterizado porque

60 - la proporción del elemento químico carbono con respecto a la masa libre de ceniza y seca se encuentra en al menos 60 % en masa, por ejemplo en al menos 65 % en masa, preferentemente en al menos 68 % en masa,

- la proporción del elemento químico carbono con respecto a la masa libre de ceniza y seca se encuentra a razón de al menos 5 % en masa, preferentemente a razón de 8 % en masa, más alta que la proporción del elemento químico carbono de un residuo libre de ceniza y seco, que se obtiene en caso de una evaporación completa del licor negro usado como material de partida,

65 - la proporción de ceniza se encuentra con respecto a la masa seca en como máximo 10 % en masa, por ejemplo en como máximo 7 % en masa, preferentemente en como máximo 5 % en masa,

- la proporción de ceniza se encuentra con respecto a la masa seca a razón de al menos 50 % en masa, preferentemente al menos 60 % en masa por debajo de la proporción de ceniza de un residuo seco, que se obtiene en caso de una evaporación completa del licor negro usado como material de partida,
- la temperatura de ablandamiento se encuentra en al menos 200 °C y
- 5 - el contenido de sustancia seca se encuentra en al menos 40 % en masa

El primer producto de acuerdo con la invención se diferencia de la lignina, la cual se separa mediante el procedimiento de dos pasos descrito arriba (LignoBoost) de acuerdo con el estado de la técnica del licor negro, en particular debido a que la proporción del elemento químico carbono y la temperatura de ablandamiento se encuentran respectivamente más altas.

El segundo producto de acuerdo con la invención está caracterizado porque

- la proporción del elemento químico carbono del residuo libre de ceniza y seco obtenido del licor negro carbonizado se encuentra en al menos 60 % en masa, por ejemplo en al menos 65 % en masa y más preferentemente en al menos 68 % en masa y
- preferentemente la proporción del elemento químico carbono de un residuo libre de ceniza y seco obtenido del licor negro carbonizado se encuentra a razón de al menos 5 % en masa, preferentemente a razón de 8 % en masa, más alta que la proporción del elemento químico carbono de un residuo libre de ceniza y seco, que se obtiene en caso de una evaporación completa del licor negro usado como material de partida.

El segundo producto de acuerdo con la invención se diferencia del licor negro, el cual se separa mediante el procedimiento de dos pasos descrito arriba de acuerdo con el estado de la técnica en la primera deshidratación, en particular debido a que la proporción del elemento químico carbono y con ello el valor térmico se encuentran más altos con el mismo contenido de agua.

#### Ejemplos de realización específicos

A continuación se explican otros ejemplos de realización, los cuales se indican adicionalmente con mayor detalle en las figuras 1 a 5 que acompañan.

#### Ejemplo de realización 1 (FIG. 1):

En el ejemplo de realización 1 se usa un procedimiento de acuerdo con la invención para la separación y la valorización de lignina a partir de licor negro de un proceso de fraccionamiento alcalino de acuerdo con el procedimiento KRAFT, en el cual se procesa madera de pino. Mediante el procedimiento se obtiene un sedimento fino de lignina carbonizada no disuelta (carbono sólido) con un rendimiento de aproximadamente un 34 % en masa o aproximadamente un 40 % en masa. El ejemplo de realización se ilustra en la FIG. 1.

El licor negro (1.1) se obtiene de la instalación de evaporación del procedimiento de KRAFT con un contenido de sustancia seca de aproximadamente 20 % en masa. El valor de pH del licor negro es de aproximadamente 13. La lignina está disuelta en el licor negro.

En primer lugar se reduce el valor de pH del licor negro mediante introducción de CO<sub>2</sub> (6.1) en un dispositivo para la reducción de pH (A.1) a aproximadamente 10,5. El licor negro (2.1) tratado previamente de este modo se carboniza hidrotermalmente durante una duración de 3 horas y a una temperatura de 250 °C en una carbonización hidrotermal (B.1, primer paso de proceso). Durante la carbonización hidrotermal se precipita lignina carbonizada del licor negro. Debido al desarrollo de proceso puede precipitarse también antes de la carbonización hidrotermal en el dispositivo para la reducción de pH (A. 1) lignina del licor negro. La parte predominante, por ejemplo el 70 % del rendimiento de lignina carbonizada no disuelta, que se obtiene tras deshidratación mecánica en (C.1), se precipita sin embargo durante la carbonización hidrotermal. El valor de pH del licor negro carbonizado (3.1) es tras la carbonización hidrotermal de aproximadamente 9,5. La lignina carbonizada está precipitada del licor negro como carbono sólido. El carbono sólido se separa del licor negro carbonizado mediante una deshidratación mecánica (C.1) en una prensa de filtros y se obtiene de este modo una torta de filtro. El filtrado (5.1) obtenido a este respecto se devuelve a la instalación de evaporación del procedimiento KRAFT. A continuación se lava la torta de filtro con agua (7.1). El agua de lavado se devuelve tras el lavado (8.1) igualmente a la instalación de evaporación del procedimiento KRAFT. La torta de filtro (4.1) lavada consiste en un sedimento fino de lignina carbonizada no disuelta y agua restante y se extrae del procedimiento.

El rendimiento de lignina carbonizada no disuelta se encuentra en este ejemplo de realización en aproximadamente un 34 % en masa. La proporción del elemento químico carbono con respecto a la masa en seco orgánica de la lignina carbonizada no disuelta se encuentra en aproximadamente 70 % en masa. La proporción de ceniza de la lignina carbonizada no disuelta se encuentra en aproximadamente 7 % en masa.

En caso de usarse en el mismo ejemplo de realización licor negro con un contenido de sustancia seca de aproximadamente 30 % en masa con por lo demás desarrollo de procedimiento sin cambios, entonces aumenta el

rendimiento de lignina carbonizada no disuelta a aproximadamente 40 % en masa. La proporción del elemento químico carbono con respecto a la masa en seco orgánica de la lignina carbonizada no disuelta se encuentra en aproximadamente 69 % en masa. La proporción de ceniza de la lignina carbonizada no disuelta se encuentra en aproximadamente 6 % en masa.

5

**Ejemplo de realización 2 (FIG. 2):**

En el ejemplo de realización 2 se usa un procedimiento de acuerdo con la invención para la separación y la valorización de lignina a partir de licor negro de un proceso de fraccionamiento alcalino de acuerdo con el procedimiento KRAFT, en el cual se procesa madera de pino. Mediante el procedimiento se obtiene un sedimento fino de lignina carbonizada no disuelta (carbono sólido) con un rendimiento de aproximadamente un 25 % en masa. El ejemplo de realización se ilustra en la FIG. 2.

10

El licor negro (1.2) se extrae de la instalación de evaporación del procedimiento de KRAFT con un contenido de sustancia seca de aproximadamente 20 % en masa. El valor de pH del licor negro es de aproximadamente 13. La lignina está disuelta en el licor negro.

15

El licor negro (1.2) se carboniza hidrotermalmente durante una duración de 3 horas y a una temperatura de 250 °C en una carbonización hidrotermal (B.2). El valor de pH del licor negro carbonizado (3.2) es tras la carbonización hidrotermal de aproximadamente 10,5. A continuación se reduce el valor de pH del licor negro mediante introducción de CO<sub>2</sub> (6.2) en un dispositivo para la reducción de pH (A.2) a aproximadamente 8,5. La lignina carbonizada no disuelta se separada del licor negro carbonizado mediante una deshidratación mecánica (C.2) mediante filtración. El filtrado (5.2) obtenido a este respecto se devuelve a la instalación de evaporación del procedimiento KRAFT. A continuación se lava la torta de filtro con agua (7.2). El agua de lavado se devuelve tras el lavado (8.2) igualmente a la instalación de evaporación del procedimiento KRAFT. La torta de filtro (4.2) lavada consiste en un sedimento fino de lignina carbonizada no disuelta y agua restante y se extrae del procedimiento.

20

25

El rendimiento de lignina carbonizada no disuelta se encuentra en este ejemplo de realización en aproximadamente un 25 % en masa. La proporción del elemento químico carbono con respecto a la masa en seco orgánica de la lignina carbonizada no disuelta se encuentra en aproximadamente 70 % en masa. La proporción de ceniza de la lignina carbonizada no disuelta se encuentra en aproximadamente 6 % en masa.

30

**Ejemplo de realización 3:**

En el ejemplo de realización 2 se usa un procedimiento de acuerdo con la invención para la separación y la valorización de lignina a partir de licor negro de un proceso de fraccionamiento alcalino de acuerdo con el procedimiento KRAFT, en el cual se procesa madera de eucalipto. Mediante el procedimiento se obtiene lignina carbonizada no disuelta (carbono sólido) con un rendimiento de aproximadamente un 56 % en masa.

35

Se introducen 13,34 g de licor negro con un contenido de sustancia seca de 20,54 por ciento en masa (determinado mediante secado del licor negro a 105 °C) en un autoclave de la empresa Parr Instruments. El valor de pH del licor negro se encuentra en 12,9. El autoclave se cierra y se calienta a 250 °C. Tras la fase de calentamiento se mantiene la temperatura del autoclave tres horas a 250 °C. A continuación se enfría el autoclave de nuevo a temperatura ambiente y se abre. El licor negro carbonizado se filtra en un filtro de vacío con un tamaño de poro de < 2 µm. La torta de filtro tiene un contenido de sustancia en seco de 30 %. El carbono filtrado se seca a continuación a 105 °C. Se obtienen 1,11 g de carbono sólido y seco en forma de lignina carbonizada no disuelta. El licor negro carbonizado tiene un valor de pH de 9,5. La proporción de los elementos químicos carbono, - hidrógeno y nitrógeno y el contenido de ceniza del residuo resultante durante el secado del licor negro, como también del carbono seco filtrados del licor negro carbonizado, se determinan en un análisis elemental y se representan a continuación.

45

50

	<b>C</b>	<b>H</b>	<b>N</b>	<b>Ceniza</b>
<b>Licor negro, seco</b>	38,4	3,62	0,23	36,6
<b>Licor negro, seco y libre de ceniza</b>	60,6	5,71	0,36	-
<b>Carbono sólido, seco</b>	57,6	3,41	0,45	12,2
<b>Carbono sólido, seco y libre de ceniza</b>	65,6	3,88	0,51	-

Aumento de la proporción de carbono:

$$(65,6 - 60,6) / 60,6 = 8,3 \%$$

55

Reducción de la proporción de ceniza:

$$(36,6 - 12,2)/36,6 = 66,6 \%$$

Reducción del valor de pH:

5  $12,9 - 9,5 = 3,4$

Rendimiento de carbono sólido (incluida ceniza):

10  $1,11 \text{ g}/(13,34 \text{ g} * 20,54 \%) = 1,11 \text{ g}/2,74 \text{ g} = 40,5 \%$

Rendimiento de carbono sólido (sin ceniza):

$$1,11 \text{ g} * (1 - 12,2 \%) / (13,34 \text{ g} * 20,54 \% * (1 - 36,6 \%)) = 56 \%$$

15 A continuación se lavó el carbono sólido con ácido sulfúrico debido a lo cual se redujo el contenido de ceniza a 3,2 %.

Reducción de la proporción de ceniza tras lavado ácido:

20  $(36,6 - 3,2)/36,6 = 91,3 \%$

#### Ejemplo de realización 4:

Otro ejemplo de realización se representa en la FIG. 3.

25 Se retira licor negro (1.4) con un valor de pH de 13 de la instalación de evaporación de una instalación de producción de pulpa con 30 % en masa de proporción de sustancia seca y se suministra al primer paso de proceso. Mediante una bomba (A.4) se lleva a cabo un aumento de presión a aproximadamente 30 bares y se suministra el licor negro (2.4) a un reactor (B.4), en el cual se produce la carbonización hidrotermal a una temperatura de 230 °C durante una duración de 3 horas. El reactor (B.4) se calienta con vapor caliente (5.4). Los gases de proceso (CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO, H<sub>2</sub>S, etc.) que resultan durante la reacción se desvían como gases de escape (3.4) mediante presión regulada del reactor (B.4) y se evacúan del proceso. Durante la carbonización hidrotermal se precipita lignina carbonizada no disuelta (carbono sólido) del licor negro. El licor negro carbonizado y la lignina carbonizada no disuelta (4.4) precipitada se evacúan del reactor (B.4) y se liberan de tensión en un dispositivo de distensión/reenfriamiento (C.4) a tensión de entorno y se enfrían de vuelta a aproximadamente 60 °C. El licor negro carbonizado y la lignina carbonizada no disuelta (6.4) precipitada se suministran a continuación de una (primera) deshidratación, a una prensa de filtros de membrana (D.4) en el segundo paso de proceso. En la prensa de filtros de membrana (D.4) se obtiene una torta de filtro consistente en lignina carbonizada no disuelta y licor negro carbonizado residual. El licor negro carbonizado (7.4) separado de la torta de filtro se lleva de vuelta a la instalación de producción de pulpa. La torta de filtro (8.4) se suministra a un tercer paso de proceso y se mezcla allí en un dispositivo para el mezclado (E.4) con filtrados de una (segunda) deshidratación (9.4) adicional y se ajusta el valor de pH mediante adición de un ácido (10.4) en 4. La suspensión (11.4) obtenida de este modo consistente en lignina carbonizada no disuelta y el líquido de lavado se suministra a una segunda deshidratación (F.4), donde se obtiene una torta de filtro de carbono sólido. La torta de filtro se lava a continuación en un lavado de expulsión mediante adición de agua (12.4) y un ácido (13.4). El líquido de lavado (14.4) se evacua del proceso. La torta de filtro lavada se evacua como lignina carbonizada no disuelta (15.4) de la deshidratación 2 (F.4).

#### Ejemplo de realización 5:

50 Otro ejemplo de realización se representa en la FIG. 4.

Se retira licor negro (1.5) con un valor de pH de 13 de la instalación de evaporación de una instalación de producción de pulpa con 30 % en masa de proporción de sustancia seca y se suministra al primer paso de proceso. Mediante una bomba (A.5) se lleva a cabo un aumento de presión a aproximadamente 30 bares y se suministra el licor negro (2.5) a un reactor (B.5), en el cual se produce la carbonización hidrotermal a una temperatura de 230 °C durante una duración de 3 horas. El reactor (B.5) se calienta con vapor de calentamiento (5.5) y se ajusta de este modo la temperatura de reacción de 230 °C. Los gases de proceso (CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO, H<sub>2</sub>S, etc.) que resultan durante la reacción se desvían como gases de escape (3.5) mediante presión regulada del reactor (B.5) y se evacúan del proceso. Durante la carbonización hidrotermal se precipita lignina carbonizada no disuelta del licor negro. El licor negro carbonizado y la lignina carbonizada no disuelta (4.5) precipitada se evacúan del reactor (B.5) y se liberan de tensión en un dispositivo de distensión/reenfriamiento (C.5) a tensión de entorno y se enfrían de vuelta a aproximadamente 60 °C. El licor negro carbonizado y la lignina carbonizada no disuelta (6.5) precipitada se suministran a continuación de la deshidratación, a una prensa de filtros de membrana (D.5) en el segundo paso de proceso. En la prensa de filtros de membrana (D.5) se obtiene una torta de filtro consistente en carbono sólido y licor negro carbonizado residual. El licor negro carbonizado (7.5) separado de la torta de filtro se lleva de vuelta a la instalación de producción de pulpa. La torta de filtro se lava a continuación en el tercer paso de proceso, que está

integrado en el segundo paso de proceso, en la prensa de filtros de membrana (D.5) en un lavado de expulsión mediante adición de agua (12.5). El líquido de lavado (14.5) se evacua del proceso. La torta de filtro lavada se evacua como lignina carbonizada no disuelta (15.5) de la deshidratación (D.5).

##### 5 Ejemplo de realización 6:

Otro ejemplo de realización se representa en la FIG. 5.

10 Se retira licor negro (1.6) con un valor de pH de aproximadamente 13 de la instalación de evaporación de una instalación de producción de pulpa con 40 % en masa de proporción de sustancia seca y se suministra a un dispositivo para la mezcla y la reducción del valor de pH (G.6). En el dispositivo para la mezcla y la reducción del valor de pH (G.6) se diluye el licor negro con agua de lavado (18.6) a un contenido de sustancia seca de 30% en masa y se ajusta el valor de pH del licor negro mediante la introducción de gas de escape (3.6) y CO<sub>2</sub> técnico (16.6) en aproximadamente 10.5. El licor negro (17.6) diluido y reducido en el valor de pH se suministra al primer paso de proceso. Mediante una bomba (A.6) se lleva a cabo un aumento de presión a aproximadamente 30 bares y se suministra el licor negro (2.6) a un reactor (B.6), en el cual se produce la carbonización hidrotermal a una temperatura de 230 °C durante una duración de 3 horas. El reactor (B.6) se calienta con vapor de calentamiento (5.6) y se ajusta de este modo la temperatura de reacción de 230 °C. Los gases de proceso (CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO, H<sub>2</sub>S, etc.) que resultan durante la reacción se evacuan como gas de escape (3.6) regulados en presión del reactor (B.5) y se suministran al dispositivo para la mezcla y la reducción del valor de pH (G.6). Durante la carbonización hidrotermal se precipita lignina carbonizada no disuelta del licor negro y el valor de pH se reduce a aproximadamente 9,5. El licor negro carbonizado y la lignina carbonizada no disuelta (4.6) precipitada se evacuan del reactor (B.6) y se liberan de tensión en un dispositivo de distensión/reenfriamiento (C.6) a tensión de entorno y se enfrían de vuelta a aproximadamente 60 °C. El licor negro carbonizado y la lignina carbonizada no disuelta (6.6) precipitada se suministran a continuación de la deshidratación, a una prensa de filtros de membrana (D.6) en el segundo paso de proceso. En la prensa de filtros de membrana (D.6) se obtiene una torta de filtro consistente en carbono sólido y licor negro carbonizado residual. El licor negro carbonizado (7.6) separado de la torta de filtro se lleva de vuelta a la instalación de producción de pulpa con un valor de pH de aproximadamente 9,5. La torta de filtro se lava a continuación en el tercer paso de proceso, que está integrado en el segundo paso de proceso, en la prensa de filtros de membrana (D.6) en un lavado de expulsión mediante adición de agua (12.6). El valor de pH del agua (12.6) se ajustó antes de su uso como agua de lavado a un valor de por encima de 8. El líquido de lavado (19.6) se evacua (14.6) parcialmente del proceso y se usa parcialmente para la dilución del licor negro en el dispositivo para la mezcla y la reducción del valor de pH (G.6). La torta de filtro lavada se evacua como lignina carbonizada no disuelta (15.6) de la deshidratación (D.6).

15  
20  
25  
30  
35

**REIVINDICACIONES**

1. Procedimiento para la extracción de lignina carbonizada no disuelta a partir de licor negro de un proceso de fraccionamiento alcalino, **caracterizado por que**
- 5
- se somete licor negro con un contenido de sustancia seca de al menos el 20 % en masa en un primer paso de proceso (carbonización hidrotermal), a una temperatura de entre 180 °C y 300 °C, a una carbonización hidrotermal, en la que
- 10
- se reduce el valor de pH del licor negro antes o durante la carbonización hidrotermal o el valor de pH del licor negro carbonizado tras la carbonización hidrotermal hasta tal punto, que se obtiene con un rendimiento de al menos el 20 % en masa lignina carbonizada no disuelta,
  - teniendo el valor de pH del licor negro antes y durante la carbonización hidrotermal y el valor de pH del licor negro carbonizado tras la carbonización hidrotermal al menos un valor de 7, debido a lo cual se produce una
- 15
- carbonización hidrotermal alcalina,
- la lignina carbonizada no disuelta en un segundo paso de proceso (deshidratación) en gran medida se separa del licor negro carbonizado y se suministra el licor negro carbonizado de nuevo al proceso de fraccionamiento alcalino,
- 20
- los componentes inorgánicos de la lignina carbonizada no disuelta separada del licor negro carbonizado se reducen en un tercer paso de proceso (limpieza) mediante un lavado y
  - la lignina carbonizada no disuelta se obtiene con un contenido de sustancia seca de más del 40 % en masa.
- 25
2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado por que** una proporción de ceniza de la lignina carbonizada no disuelta se reduce mediante el lavado en el tercer paso de proceso a como máximo un 10 % en masa.
- 30
3. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el licor negro se suministra en el primer paso de proceso con un contenido de sustancia seca de al menos el 25 % en masa, en particular de al menos el 30 % en masa.
- 35
4. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el licor negro se somete en el primer paso de proceso (carbonización hidrotermal) durante al menos 60 minutos y como máximo 600 minutos, preferentemente en un intervalo de 120 a 240 minutos a una carbonización hidrotermal.
- 40
5. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el valor de pH del licor negro se reduce durante la carbonización hidrotermal a razón de al menos una unidad y como máximo a un valor de pH de 8.
- 45
6. Procedimiento para la extracción de lignina carbonizada no disuelta de licor negro, en particular según una o varias de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que**
- se somete licor negro con un contenido de sustancia seca de al menos el 20 % en masa de una instalación de producción de pulpa en un primer paso de proceso (carbonización hidrotermal), a una temperatura de entre
- 50
- 180 °C y 300 °C durante al menos 60 minutos y como máximo 600 minutos, a una carbonización hidrotermal, en la que
- el valor de pH del licor negro se reduce durante la carbonización hidrotermal a razón de al menos una unidad y como máximo a un valor de pH de 8 y
  - precipitándose con ello del licor negro, con un rendimiento de al menos el 20 % en masa, lignina carbonizada no disuelta,
- 55
- la lignina carbonizada no disuelta se separa en su mayor parte del licor negro carbonizado en un segundo paso de proceso (deshidratación),
  - el licor negro carbonizado se suministra de nuevo a la instalación de producción de pulpa,
  - los componentes inorgánicos de la lignina carbonizada no disuelta separada del licor negro carbonizado se reducen en un tercer paso de proceso (limpieza) mediante un lavado y
  - la lignina carbonizada no disuelta se obtiene con un contenido de sustancia seca de más del 40 por ciento en
- 60
- masa.
- 65
7. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** la duración y/o la temperatura de la carbonización hidrotermal se seleccionan de tal modo, que el valor de pH del licor negro carbonizado se encuentra a razón de al menos una unidad por debajo del valor de pH del licor negro antes de la carbonización hidrotermal.
8. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el rendimiento de al

menos el 20 % en masa de lignina carbonizada no disuelta se logra al menos al 50 % durante la carbonización hidrotermal.

5 9. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** la lignina carbonizada no disuelta se separa en el segundo paso de proceso (deshidratación) en gran medida del licor negro carbonizado y se obtiene entonces una torta de filtro.

10 10. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el tercer paso de proceso se realiza dentro del segundo paso de proceso como lavado de torta de filtro o el tercer paso de proceso se realiza a continuación del segundo paso de proceso.

15 11. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el valor de pH se reduce antes de la carbonización hidrotermal hasta tal punto, que se precipita lignina del licor negro, en particular mediante el aumento de la proporción de biomasa en el licor negro antes y/o durante la carbonización hidrotermal.

12. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que**

20 - la proporción del elemento químico carbono en la lignina carbonizada no disuelta con respecto a la masa libre de ceniza y seca se encuentra en al menos el 60 por ciento en masa,

- la proporción del elemento químico carbono en la lignina carbonizada no disuelta con respecto a la masa libre de ceniza y seca se encuentra a razón de al menos el 5 por ciento en masa por encima de la proporción del elemento químico carbono en un residuo libre de ceniza y seco, que se obtiene en caso de una evaporación completa del licor negro usado como material de partida,

25 - la proporción de ceniza de la lignina carbonizada no disuelta se encuentra con respecto a la masa seca en como máximo el 10 por ciento en masa,

- la proporción de ceniza de la lignina carbonizada no disuelta se encuentra con respecto a la masa seca a razón de al menos el 50 por ciento en masa por debajo de la proporción de ceniza del residuo seco, que se obtiene en caso de una evaporación completa del licor negro usado como material de partida,

30 - la temperatura de ablandamiento de la lignina carbonizada no disuelta se encuentra en como mínimo 200 °C y

- el contenido de sustancia seca de la lignina carbonizada no disuelta se encuentra en como mínimo el 40 por ciento en masa.

13. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que**

35 - la proporción del elemento químico carbono en un residuo libre de ceniza y seco obtenido del licor negro carbonizado se encuentra en al menos el 60 por ciento en masa y

- la proporción del elemento químico carbono en un residuo libre de ceniza y seco obtenido del licor negro carbonizado se encuentra a razón de al menos el 5 por ciento en masa por encima de la proporción del elemento químico carbono en un residuo libre de ceniza y seco, que se obtiene en caso de una evaporación completa del licor negro usado como material de partida.

40

FIG 1

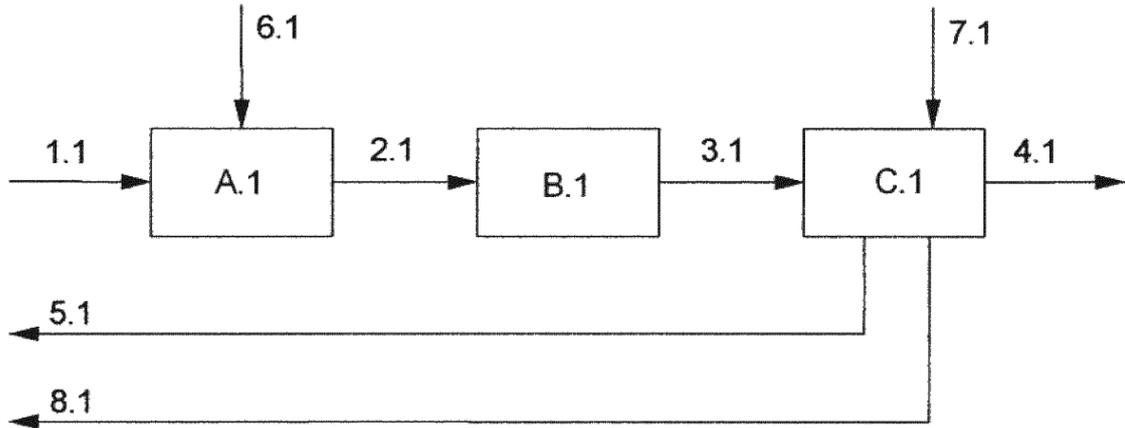


FIG 2

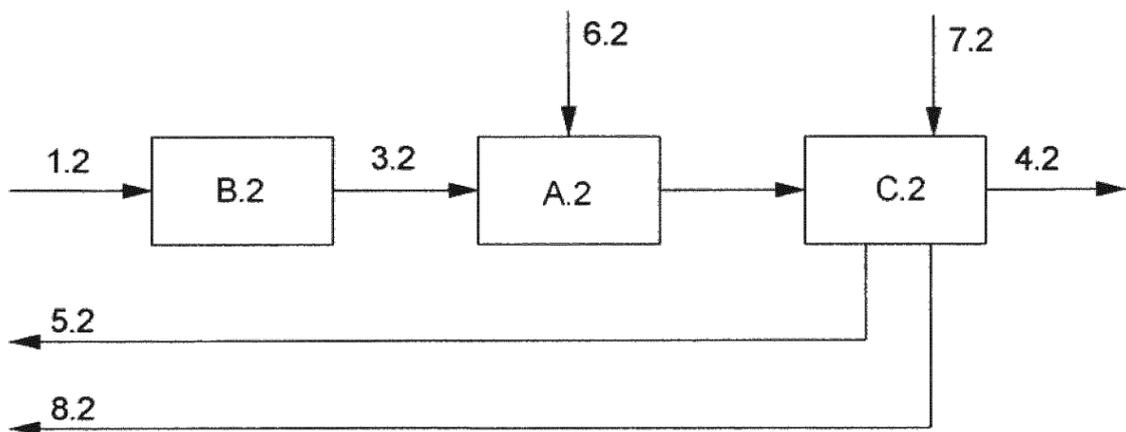


FIG 3

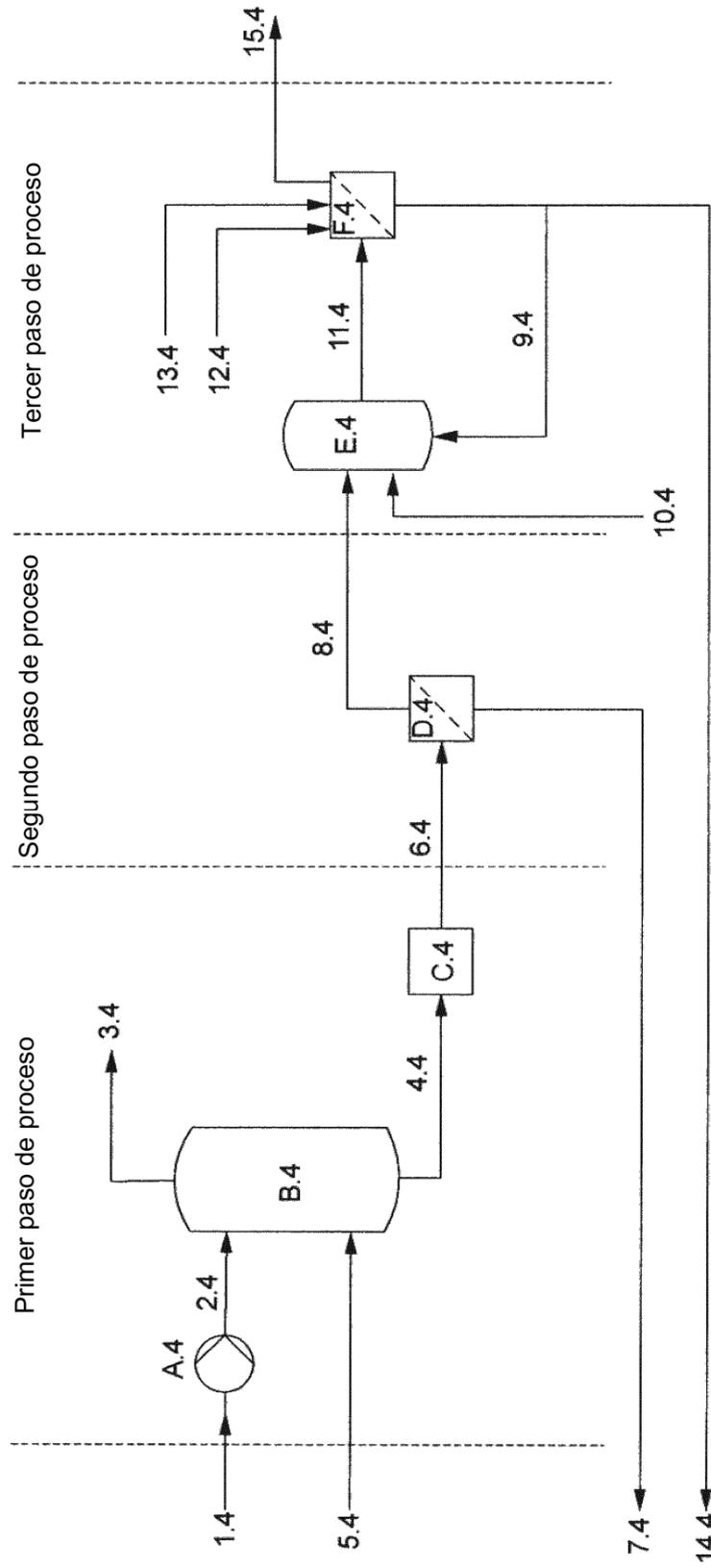


FIG 4

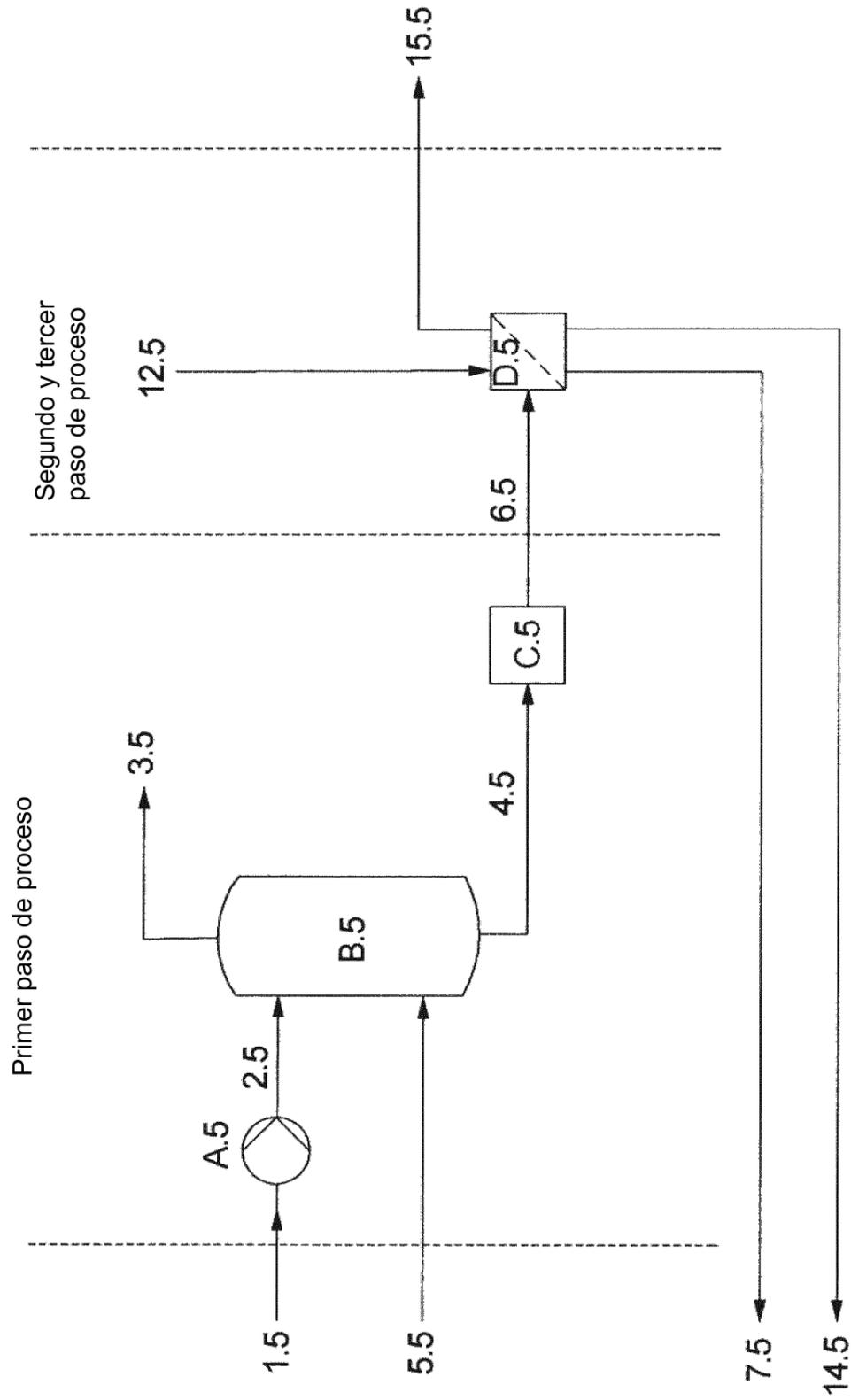


FIG 5

