

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 792 869**

51 Int. Cl.:

**D21C 3/02** (2006.01)  
**C02F 11/00** (2006.01)  
**D21C 11/00** (2006.01)  
**D21H 11/02** (2006.01)  
**C08L 97/00** (2006.01)  
**D01F 9/17** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **04.08.2015 PCT/EP2015/067958**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **11.02.2016 WO16020383**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.08.2015 E 15756119 (2)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.04.2020 EP 3177767**

54 Título: **Procedimiento para la obtención de una lignina estabilizada, con distribución de tamaño de grano definida, a partir de un líquido que contiene lignina**

30 Prioridad:

**08.08.2014 DE 102014215807**

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

**12.11.2020**

73 Titular/es:

**SUNCOAL INDUSTRIES GMBH (100.0%)  
Rudolf-Diesel-Strasse 15  
14974 Ludwigsfelde, DE**

72 Inventor/es:

**WITTMANN, TOBIAS**

74 Agente/Representante:

**VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro**

ES 2 792 869 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 obtención de una lignina estabilizada, con distribución de tamaño de grano definida, a partir de un líquido que contiene lignina

5 La invención se refiere a un procedimiento para la obtención de una lignina estabilizada con distribución de tamaño de grano definida a partir de un líquido que contiene lignina, ajustándose la concentración de iones H<sup>+</sup> de un líquido que contiene lignina antes y/o durante una carbonización hidrotérmica de modo que se obtiene la distribución de tamaño de grano deseada de la lignina carbonizada de manera hidrotérmica y ésta puede separarse del líquido que  
10 contiene la lignina carbonizada y dado el caso puede purificarse.

**Definiciones**

Líquido que contiene lignina:

15 Con líquido que contiene lignina se quiere decir a continuación un líquido, preferentemente agua, que contiene lignina, pudiendo encontrarse la lignina o bien disuelta y/o como sustancia sólida que puede filtrarse. Preferentemente, en el caso del líquido que contiene lignina se trata de lejías residuales de un proceso de fraccionamiento para biomasa por ejemplo de un proceso KRAFT o un proceso de hidróxido de potasio. Si en el  
20 caso del líquido que contiene lignina se trata de lejías residuales de un proceso de fraccionamiento, entonces se encuentra el valor de pH del líquido que contiene lignina por regla general en el intervalo neutro o alcalino, por regla general en un valor de pH de > 7.

25 Además preferentemente, en el caso del líquido que contiene lignina se trata de un líquido, que contiene el residuo que contiene lignina de una hidrólisis, por ejemplo de una hidrólisis térmica, de una hidrólisis enzimática o de una hidrólisis catalizada con ácido, en el que el residuo que contiene lignina de la hidrólisis preferentemente se deshidrata en primera lugar y la torta de filtro así obtenida o el concentrado así obtenido se mezcla a continuación con un líquido y junto con éste forma el líquido que contiene lignina, que se alimenta al procedimiento de acuerdo con la invención. Si en el caso del líquido que contiene lignina se trata del residuo que contiene lignina de una  
30 hidrólisis, entonces se encuentra el valor de pH, cuando el residuo que contiene lignina se mezcla con agua destilada tras una deshidratación, por regla general en el intervalo neutro o ácido, por regla general con un valor de pH de < 7.

35 El líquido que contiene lignina puede contener además de lignina, también otros componentes orgánicos e inorgánicos. Es caracterizador del líquido que contiene lignina 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 con ello claramente por encima de la proporción de lignina de biomasa leñosa, 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. En este sentido, las indicaciones de cantidad y porcentaje para lignina se refieren a continuación siempre a la masa en seco libre de cenizas.

Lignina estabilizada

45 La lignina, la cual se sometió a una carbonización hidrotérmica según el procedimiento de acuerdo con la invención a una temperatura en un intervalo de aproximadamente 150 °C hasta aproximadamente 280 °C, por ejemplo en un intervalo de temperatura entre 180 °C y 280 °C, en particular un intervalo de temperatura entre 180 °C y 250 °C y en particular un intervalo de temperatura entre 190 °C y 250 °C, se denomina en lo sucesivo lignina estabilizada. La lignina estabilizada se denomina también lignina carbonizada.

50 Líquido que contiene lignina carbonizada

El líquido, el cual contiene la lignina carbonizada tras la carbonización hidrotérmica, pudiendo encontrarse la lignina o bien disuelta y/o como sustancia sólida que puede filtrarse en el líquido, se denomina en lo sucesivo líquido que  
55 contiene lignina carbonizada.

Lignina disuelta / lignina carbonizada disuelta

60 La lignina se denomina en lo sucesivo lignina disuelta en el líquido que contiene lignina o bien lignina carbonizada disuelta en el líquido que contiene lignina carbonizada, cuando no puede separarse mediante una filtración mediante un papel de filtro con un tamaño de poro de < 10 µm del líquido que contiene lignina o del líquido que contiene lignina carbonizada.

Lignina no disuelta / lignina carbonizada no disuelta

65 La lignina se denomina en lo sucesivo lignina no disuelta en el líquido que contiene lignina o bien lignina carbonizada no disuelta en el líquido que contiene lignina carbonizada, cuando puede separarse mediante una filtración mediante

un papel de filtro con un tamaño de poro de  $< 10 \mu\text{m}$  del líquido que contiene lignina o del líquido que contiene lignina carbonizada.

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 40 %, preferentemente de más del 50 %, más 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.

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  $105 \text{ }^\circ\text{C}$  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  $815 \text{ }^\circ\text{C}$  hasta el peso constante.

20 Distribución de tamaño de grano

25 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.

30 Lignina carbonizada coloidal

35 Con lignina carbonizada coloidal ha de entenderse en lo sucesivo una suspensión de lignina carbonizada en un líquido, no conformando la lignina carbonizada 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 en el líquido se logra mediante una polaridad lo suficientemente alta de las partículas de lignina carbonizada. El D90 de la distribución del tamaño de partícula de la lignina coloidal carbonizada se encuentra por regla general en menos de  $60 \mu\text{m}$  y el D50 por regla general en menos de  $20 \mu\text{m}$ . En el caso de una dispersión suficiente con ultrasonido se encuentra el D90 de la distribución del tamaño de partícula de la lignina coloidal carbonizada por regla general en menos de  $30 \mu\text{m}$ , el D50 por regla general en menos de  $10 \mu\text{m}$ . La distribución de tamaño de grano de la lignina carbonizada coloidal es por regla general unimodal.

40 Sedimento de lignina carbonizada

45 Un sedimento de lignina carbonizada se forma cuando la polaridad y/o la distribución de tamaño de partícula de la lignina carbonizada se encuentra dispuesta de tal manera que al menos un 90 % de la lignina carbonizada forma con acción de la fuerza de gravedad en el intervalo de como máximo 5 minutos, una capa de sedimento.

50 Con sedimento fino de lignina carbonizada ha de entenderse en lo sucesivo que el D90 de la distribución de tamaño de partícula se encuentra en menos de  $1000 \mu\text{m}$ . En un ejemplo de realización se encuentra el D90 de la distribución del tamaño de partícula en menos de  $100 \mu\text{m}$ , en particular en menos de  $50 \mu\text{m}$ . La distribución de tamaño de grano de un sedimento fino de lignina carbonizada puede ser comparable con la lignina carbonizada coloidal. La diferencia entre una lignina carbonizada coloidal y un sedimento fino de lignina carbonizada consiste en que, a diferencia de la lignina carbonizada coloidal, al menos el 90 % del sedimento fino de lignina carbonizada con una proporción de sustancia seca  $> 1 \%$  forma con acción de la fuerza de gravedad en el intervalo de como máximo 5 minutos una capa de sedimento.

55 Con sedimento grueso ha de entenderse en lo sucesivo que el D90 de la distribución de tamaño de partícula se encuentra en más de  $1000 \mu\text{m}$ .

### 60 Descripción

65 La lignina se produce como producto secundario de procesos de fraccionamiento de biomasa leñosa. Durante los procesos de fraccionamiento o bien se disuelve la lignina de manera típica y entonces se separa de las partes constituyentes no solubles de la biomasa leñosa (por ejemplo proceso KRAFT) o la biomasa leñosa se despolimeriza de modo que la lignina permanece predominantemente como sólido (por ejemplo procedimiento de hidrólisis). La lignina se encuentra según esto dependiendo del tipo de proceso de fraccionamiento o bien disuelta en un líquido o como sólido.

Según el estado de la técnica puede precipitarse lignina, que está disuelta en un líquido que contiene lignina, mediante el aumento de la concentración de iones H<sup>+</sup>. Además se sabe que mediante la conducción de este proceso de precipitación en particular mediante una adaptación dirigida del valor de pH, de la fuerza iónica y del tiempo de permanencia puede influirse sobre la distribución del tamaño de partícula de la lignina precipitada (documentos WO 2012/177198 A1, WO 2013/070130A1). La lignina, que se ha obtenido mediante precipitación de un líquido que contiene lignina disuelta, tiene según el estado de la técnica un comportamiento termoplástico (documento US 2013/0116383 A1). El inconveniente esencial de un producto de este tipo es que durante un calentamiento se deforma plásticamente y por consiguiente no es estable frente a la temperatura. La aplicación de una lignina de este tipo está limitada con ello a aplicaciones en las que por regla general no se superan temperaturas de 80 °C.

Según el estado de la técnica se intenta superar la propiedad termoplástica de lignina mediante un calentamiento en condiciones inertes por ejemplo con el uso de nitrógeno, helio, neón, argón, criptón o xenón mediante una estabilización (documento WO 2013/112100 A1). El inconveniente esencial de un procedimiento de este tipo es la focalización en el caso de aplicación de las fibras e carbono así como los altos costes para la estabilización.

Además se sabe que lignina puede procesarse mediante una carbonización hidrotérmica a temperaturas por encima de 300 °C para dar un sustituto para plásticos (documento JP 2011-178851 A). El inconveniente esencial de un procedimiento de este tipo es la alta temperatura de proceso. Además no está claro si puede influirse y cómo en una variante de este tipo de la carbonización hidrotérmica sobre la distribución del tamaño de partícula. Además no está claro, si la lignina, que se ha tratado según el procedimiento descrito en el documento JP 2011-178851 A, ha perdido su comportamiento termoplástico.

El objetivo de la invención es superar los inconvenientes del estado de la técnica con el uso de lignina y mejorar la obtención de lignina con una distribución de tamaño de grano definida.

El objetivo se logra mediante un procedimiento de acuerdo con la invención para la obtención de lignina estabilizada con distribución de tamaño de grano definida a partir de un líquido que contiene lignina, en el que

- el líquido que contiene lignina se somete a una carbonización hidrotérmica a temperaturas en un intervalo de aproximadamente 150 °C a aproximadamente 280 °C, preferentemente en un intervalo de 200 °C y 250 °C, de manera que se transforma la lignina en una lignina carbonizada,
- la distribución de tamaño de grano de la lignina carbonizada se ajusta mediante adaptación de la concentración de iones H<sup>+</sup> en el líquido que contiene lignina antes y/o durante la carbonización hidrotérmica,
- en el que para la obtención de una distribución de tamaño de grano a ser posible baja de la lignina carbonizada, se ajusta una concentración de iones H<sup>+</sup> baja y
- para la obtención de una distribución de tamaño de grano a ser posible grande de la lignina carbonizada, se ajusta una concentración de iones H<sup>+</sup> alta.

La lignina carbonizada se separa del líquido que contiene la lignina carbonizada.

En el contexto de un procedimiento de acuerdo con la invención se obtiene por consiguiente lignina estabilizada a partir de un líquido que contiene lignina, se ajusta la distribución de tamaño de grano de la lignina estabilizada y se separa la lignina estabilizada del líquido que contiene la lignina estabilizada. Dado el caso se purifica aún la lignina estabilizada.

Mediante un procedimiento de acuerdo con la invención puede obtenerse lignina estabilizada con una distribución de tamaño de grano definida. Debido a ello se facilita notablemente la separación de lignina del líquido que contiene lignina con respecto al estado de la técnica. Por ejemplo se ajustan la distribución de tamaño de grano y la polaridad de la lignina estabilizada de modo que la lignina estabilizada pueda separarse del líquido que contiene la lignina estabilizada mediante filtración o decantación. Por lo demás, basándose en el procedimiento de acuerdo con la invención puede simplificarse también la purificación de la lignina de partes constituyentes inorgánicas en comparación con el estado de la técnica.

Según el estado de la técnica actúa un ácido de manera catalítica sobre una carbonización hidrotérmica de biomasa. Además, según el estado de la técnica durante una carbonización hidrotérmica de biomasa queda libre ácido en forma de principalmente ácido acético, ácido fórmico y ácido levulínico. Por lo tanto, una carbonización hidrotérmica de biomasa se realiza también de manera autocatalítica. Según el estado de la técnica, en una carbonización hidrotérmica de lignina se separan por disolución de ésta principalmente pocos compuestos fenólicos, sin embargo el sólo permanece predominantemente como tal.

Sorprendentemente se determinó en ensayos que lignina polimeriza durante una carbonización hidrotérmica con

consumo de iones H<sup>+</sup>. Si en el líquido que contiene lignina están presentes pocos iones H<sup>+</sup>, entonces puede ralentizarse la polimerización de la lignina o suprimirse totalmente. Si en el líquido que contiene lignina están presentes muchos iones H<sup>+</sup>, entonces se realiza una polimerización. Esto lo aprovecha ahora la solución de acuerdo con la invención.

5 Un ejemplo de realización de un procedimiento de acuerdo con la invención se diferencia por consiguiente del estado de la técnica conocido, en el que se usan ácidos como catalizadores, para reducir por ejemplo la temperatura de reacción de una carbonización hidrotérmica, debido a que en el procedimiento de acuerdo con la invención se usa ácido únicamente para el aumento de la concentración de iones H<sup>+</sup>, permitiendo los iones H<sup>+</sup> la polimerización de la lignina en la carbonización hidrotérmica y consumiéndose a este respecto. Según esto, el ácido no se usa como catalizador, sino que es participante de la reacción. Esto puede determinarse por ejemplo debido a que con el ajuste de una concentración de iones H<sup>+</sup> en el líquido que contiene lignina antes de la carbonización hidrotérmica, que favorece una polimerización de la lignina, se ha reducido la concentración de iones H<sup>+</sup> tras la carbonización hidrotérmica, se han consumido según esto los iones H<sup>+</sup>.

15 Igualmente puede estar previsto a diferencia del estado de la técnica que se use una base para la reducción de la concentración de iones H<sup>+</sup>, suprimiéndose mediante la falta de iones H<sup>+</sup> la polimerización de la lignina. Según esto no se usa la base como catalizador, sino para la unión de iones H<sup>+</sup>. Esto puede determinarse por ejemplo debido a que con el ajuste de una concentración de iones H<sup>+</sup> en el líquido que contiene lignina antes de la carbonización hidrotérmica, que suprime una polimerización de la lignina, no se ha modificado esencialmente la concentración de iones H<sup>+</sup> tras la carbonización hidrotérmica. Si debe conseguirse una distribución de tamaño de grano a ser posible baja de la lignina carbonizada, entonces debe ralentizarse la polimerización de la lignina o bien suprimirse. Según esto puede ajustarse una concentración de iones H<sup>+</sup> baja. Si debe conseguirse una distribución de tamaño de grano a ser posible grande de la lignina carbonizada, entonces debe permitirse la polimerización de la lignina. Según esto puede ajustarse una concentración de iones H<sup>+</sup> alta.

Una diferencia del procedimiento de acuerdo con la invención con respecto al estado de la técnica, que comprende el ajuste de la distribución de tamaño de grano de lignina en un proceso de precipitación a través de la adaptación por ejemplo del valor de pH, del tiempo de permanencia y de la fuerza iónica, es que la distribución del tamaño de grano de la lignina carbonizada no se consigue mediante el ajuste de la distribución de tamaño de grano de la lignina en un proceso de precipitación antes de la carbonización hidrotérmica, sino que se usa la concentración de iones H<sup>+</sup> antes y/o durante la carbonización térmica para el ajuste de la distribución del tamaño de grano de la lignina carbonizada. La distribución del tamaño de grano de la lignina carbonizada se modifica o se conserva según esto o bien dependiendo de la necesidad mediante el procedimiento de acuerdo con la invención en comparación con la distribución del tamaño de grano de una lignina precipitada según el estado de la técnica. Por consiguiente puede conservarse de manera dirigida también la distribución del tamaño de grano de una lignina precipitada según el estado de la técnica durante su transformación en lignina carbonizada mediante aplicación del procedimiento de acuerdo con la invención.

40 Preferentemente, la duración de la carbonización hidrotérmica asciende al menos a una hora y como máximo a 6 horas, de manera especialmente preferente asciende la duración a al menos 2 horas y a como máximo 4 horas. En una variante, la duración de la carbonización hidrotérmica asciende a aproximadamente 3 horas.

45 En una variante de realización, la duración de la carbonización hidrotérmica se selecciona de modo que una lignina carbonizada con la distribución de tamaño de grano deseada pueda separarse del líquido que contiene lignina carbonizada. En una realización del procedimiento de este tipo puede encontrarse la duración de la carbonización hidrotérmica también por debajo de una hora.

50 Tal como se ha descrito ya anteriormente, se usan por ejemplo ácidos para un aumento de la concentración de iones H<sup>+</sup> y bases para una reducción de la concentración de iones H<sup>+</sup> en el líquido que contiene lignina. Por ejemplo pueden usarse también gases que reaccionan de manera ácida o básica con el líquido que contiene lignina, preferentemente CO<sub>2</sub> o H<sub>2</sub>S para la adaptación de la concentración de iones H<sup>+</sup>.

55 Si además de la lignina están presentes en el líquido que contiene lignina otros polímeros orgánicos, 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 hidrotérmica ácidos orgánicos, que aumentan la concentración de iones H<sup>+</sup> en el líquido que contiene lignina. En este contexto puede estar previsto que en una variante de realización, el aumento de la concentración de iones H<sup>+</sup> en el líquido que contiene la lignina, que se realiza debido a la formación de ácidos orgánicos durante la carbonización hidrotérmica, se considera en el ajuste de la concentración de iones H<sup>+</sup> antes y/o durante la carbonización hidrotérmica. Como alternativa o de manera complementaria puede elevarse la concentración de iones H<sup>+</sup> durante la carbonización hidrotérmica mediante el aumento de la proporción de biomasa, tal como madera, paja, hierba, celulosa, hemicelulosa y/o sus productos de degradación en el líquido que contiene lignina antes y/o durante la carbonización hidrotérmica.

65 En una variante de realización se mide la distribución de tamaño de grano de la lignina carbonizada de manera

continua o regularmente y con una desviación de la distribución de tamaño de grano más allá de un valor de tolerancia definido, se realiza una adaptación de la concentración de iones H<sup>+</sup> en el líquido que contiene lignina. Así entonces por ejemplo, en el caso de una reducción necesaria de la distribución de tamaño de grano de la lignina carbonizada, se reduce la concentración de iones H<sup>+</sup> en el líquido que contiene lignina antes y/o durante de la carbonización hidrotérmica y, en el caso de un aumento necesario de la distribución de tamaño de grano de la lignina carbonizada, se eleva la concentración de iones H<sup>+</sup> en el líquido que contiene lignina antes y/o durante la carbonización hidrotérmica.

5

En una variante se mide la concentración de iones H<sup>+</sup> del líquido que contiene la lignina carbonizada tras la carbonización hidrotérmica y se usa como medida para la distribución de tamaño de grano. Preferentemente se ajusta la concentración de iones H<sup>+</sup> del líquido que contiene la lignina carbonizada tras la carbonización hidrotérmica y debido a ello el tamaño de grano de la lignina carbonizada mediante adaptación de la concentración de iones H<sup>+</sup> en el líquido que contiene lignina antes y/o durante la carbonización hidrotérmica.

10

Como medida para la concentración de iones H<sup>+</sup> en el líquido que contiene lignina puede usarse el valor de pH. De manera correspondiente a esto puede ajustarse en una variante la distribución de tamaño de grano de la lignina carbonizada mediante adaptación del valor de pH del líquido que contiene lignina antes y/o durante la carbonización hidrotérmica. Preferentemente se ajusta el valor de pH del líquido que contiene la lignina carbonizada tras la carbonización hidrotérmica y debido a ello el tamaño de grano de la lignina carbonizada mediante adaptación del valor de pH del líquido que contiene lignina antes y/o durante la carbonización hidrotérmica.

15  
20

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

## 25 Posibles formas de realización para materias primas

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

30 Una forma de realización del procedimiento de acuerdo con la invención se caracteriza por ejemplo por que

- se precipita lignina a partir del líquido que contiene lignina,
- el líquido que contiene lignina se somete a una carbonización hidrotérmica a temperaturas en un intervalo de aproximadamente 150 °C a aproximadamente 280 °C, preferentemente en un intervalo de 200 °C a 250 °C, de manera que se transforma la lignina en una lignina carbonizada,
- la distribución de tamaño de grano de la lignina carbonizada se ajusta mediante adaptación de la concentración de iones H<sup>+</sup> en el líquido que contiene lignina antes y/o durante la carbonización hidrotérmica y
- la lignina carbonizada se separa del líquido que contiene la lignina carbonizada.

35  
40

En esta forma de realización del procedimiento de acuerdo con la invención se precipita la lignina, que se encuentra en primer lugar disuelta en el líquido que contiene lignina, y se suministra entonces a la carbonización hidrotérmica. Por ejemplo, en el caso del líquido que contiene lignina se trata de lejjas residuales de un procedimiento de fraccionamiento básico, por ejemplo una disgregación KRAFT. Esta forma de realización del procedimiento de acuerdo con la invención comprende por lo tanto un paso de precipitación antes de la carbonización hidrotérmica, en el cual se reduce el valor de pH del líquido que contiene lignina 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 pueden usar ácidos o gases, que reaccionan de manera ácida con el líquido que contiene lignina. Preferentemente se usa CO<sub>2</sub> para la reducción del valor de pH. Preferentemente se obtiene en esta forma de realización del procedimiento de acuerdo con la invención una lignina coloidal o un sedimento fino de lignina carbonizada.

45  
50

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

- se precipita lignina a partir de un primer líquido que contiene lignina,
- se separa la lignina precipitada del primer líquido que contiene lignina,
- la lignina precipitada y separada se suspende en un líquido y mediante esto se obtiene un segundo líquido que contiene lignina, pudiéndose disolver la lignina precipitada y separada en un perfeccionamiento también en el líquido al menos parcialmente o completamente,
- el segundo líquido que contiene lignina se somete a una carbonización hidrotérmica a temperaturas en un intervalo de aproximadamente 150 °C a aproximadamente 280 °C, preferentemente entre 200 °C y 250 °C, de manera que se transforma la lignina en una lignina carbonizada,

55  
60  
65

- la distribución de tamaño de grano de la lignina carbonizada se ajusta mediante adaptación de la concentración de iones H<sup>+</sup> en el líquido que contiene lignina antes y/o durante la carbonización hidrotérmica y

- 5 - la lignina carbonizada se separa del líquido que contiene la lignina carbonizada.

En esta forma de realización del procedimiento de acuerdo con la invención se precipita la lignina, que se encuentra en primer lugar disuelta en un primer líquido que contiene lignina, y entonces se separa en gran parte de este primer líquido que contiene lignina. La lignina precipitada separada en gran parte del primer líquido que contiene lignina se suspende o dado el caso se disuelve en un líquido, de manera que se obtiene un segundo líquido que contiene lignina, que se alimenta entonces a la carbonización hidrotérmica. Por ejemplo, en el caso del primer líquido que contiene lignina se trata de lejía residual de un procedimiento de fraccionamiento básico, por ejemplo una disgregación KRAFT. Esta forma de realización del procedimiento de acuerdo con la invención comprende por lo tanto un paso de precipitación y un paso de separación antes de la carbonización hidrotérmica.

En el paso de precipitación se reduce el valor de pH del líquido que contiene lignina 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 pueden usar ácidos o gases, que reaccionan de manera ácida con el líquido que contiene lignina. Preferentemente se usa CO<sub>2</sub> para la reducción del valor de pH.

En el paso de separación se separa el primer líquido que contiene lignina en tanto que sea posible y necesario de la lignina precipitada. Para el paso de separación se usa preferentemente un filtro prensa, un filtro prensa de membrana o un decantador. Durante el paso de separación se separa preferentemente con el líquido que contiene lignina también impurezas inorgánicas de la lignina. El líquido que contiene lignina tiene - después de que se haya separado la lignina precipitada de éste - una proporción de lignina claramente reducida. Preferentemente se obtiene en esta forma de realización preferente del procedimiento de acuerdo con la invención un sedimento fino de lignina carbonizada.

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

- la lignina está disuelta en el líquido que contiene lignina,
- el líquido que contiene lignina se somete a una carbonización hidrotérmica a temperaturas en un intervalo de aproximadamente 150 °C a aproximadamente 280 °C, preferentemente en un intervalo de 200 °C a 250 °C, de manera que se transforma la lignina en una lignina carbonizada,
- la lignina precipita o se hace precipitar durante su transformación en lignina carbonizada durante la carbonización hidrotérmica al menos parcialmente a partir del líquido que contiene lignina,
- la distribución de tamaño de grano de la lignina carbonizada se ajusta mediante adaptación de la concentración de iones H<sup>+</sup> en el líquido que contiene lignina antes o durante la carbonización hidrotérmica,
- la lignina carbonizada se separa del líquido que contiene la lignina carbonizada.

En esta forma de realización del procedimiento de acuerdo con la invención, la lignina se ha disuelto antes de la carbonización hidrotérmica en el líquido que contiene lignina. Por ejemplo, en el caso del líquido que contiene lignina se trata de lejías residuales de un procedimiento de fraccionamiento básico, por ejemplo una disgregación KRAFT. La lignina, que no está disuelta en el líquido que contiene lignina, puede disolverse en primer lugar mediante aumento del valor de pH y suministrarse entonces como lignina disuelta a la carbonización hidrotérmica. La lignina disuelta se precipita en esta forma de realización al menos parcialmente durante la carbonización hidrotérmica. Tras la carbonización hidrotérmica puede producirse una precipitación adicional de la lignina carbonizada disuelta aún en el líquido que contiene la lignina carbonizada. Preferentemente se obtiene en esta forma de realización del procedimiento de acuerdo con la invención una lignina coloidal o un sedimento fino de lignina carbonizada.

#### 55 Posibles formas de realización para productos

En lo sucesivo se divulgan a modo de ejemplo tres variantes de realización alternativas del procedimiento de acuerdo con la invención.

60 Así puede estar previsto un procedimiento para la obtención de lignina carbonizada con distribución de tamaño de grano definida a partir de un líquido que contiene lignina, en el que

- el líquido que contiene lignina se somete a una carbonización hidrotérmica a temperaturas en un intervalo de aproximadamente 150 °C a aproximadamente 280 °C, preferentemente en un intervalo de 200 °C a 250 °C, de manera que se transforma la lignina en una lignina carbonizada,

- la distribución de tamaño de grano de la lignina carbonizada se ajusta mediante adaptación de la concentración de iones H<sup>+</sup> en el líquido que contiene lignina antes y/o durante la carbonización hidrotérmica de modo que se forma una lignina carbonizada coloidal, no quedando el valor de pH del líquido que contiene lignina antes y durante la carbonización hidrotérmica por debajo de un valor de 10, y

5

- la lignina carbonizada se separa del líquido que contiene la lignina carbonizada.

En esta variante de realización se consigue mediante ajuste de la concentración de iones H<sup>+</sup> en el líquido que contiene lignina que se forme una lignina carbonizada coloidal. Para ello está previsto antes y durante la carbonización hidrotérmica una concentración de iones H<sup>+</sup> que corresponda a un valor de pH de  $\geq 10$ . Mediante este ajuste de la concentración de iones H<sup>+</sup> se logra que se suprima una polimerización de la lignina durante la carbonización hidrotérmica. Se logra además de ello, que la distribución de tamaño de partícula y los grupos funcionales de la lignina carbonizada se encuentren de tal manera, que se forme una lignina carbonizada coloidal. Preferentemente se separa la lignina coloidal carbonizada mediante una filtración a una temperatura de preferentemente al menos 60 °C del líquido que contiene la lignina coloidal carbonizada.

10

15

En otra variante está previsto un procedimiento, en el que

- el líquido que contiene lignina se somete a una carbonización hidrotérmica a temperaturas en un intervalo de aproximadamente 150 °C a aproximadamente 280 °C, preferentemente en un intervalo de 200 °C a 250 °C, de manera que se transforma la lignina en una lignina carbonizada,

20

- la distribución del tamaño de grano de la lignina carbonizada se ajusta mediante adaptación de la concentración de iones H<sup>+</sup> en el líquido que contiene lignina antes y/o durante la carbonización hidrotérmica de modo que se forma un sedimento fino de lignina carbonizada, y

25

- la lignina carbonizada se separa del líquido que contiene la lignina carbonizada.

Preferentemente se encuentra en este caso el valor de pH del líquido que contiene lignina antes de la carbonización hidrotérmica en  $> 7$ , de manera particularmente preferente en  $> 8$ , y durante la carbonización hidrotérmica entre 7 y 11, de manera particularmente preferente entre 8 y 10.

30

En esta variante de realización se consigue mediante ajuste de la concentración de iones H<sup>+</sup> en el líquido que contiene lignina que se forme un sedimento fino de lignina carbonizada. Para ello está previsto preferentemente antes de la carbonización hidrotérmica una concentración de iones H<sup>+</sup> que corresponda a un valor de pH de  $> 7$ . Durante la carbonización hidrotérmica está prevista preferentemente una concentración de iones H<sup>+</sup> que corresponde a un valor de pH entre 7 y 11. Mediante este ajuste de la concentración de iones H<sup>+</sup> se logra que se suprima en gran medida la formación de partículas gruesas mediante una polimerización de la lignina durante la carbonización hidrotérmica. 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.

35

40

En otra variante está previsto un procedimiento para la obtención de lignina carbonizada con distribución de tamaño de grano definida a partir de un líquido que contiene lignina, en el que

45

- el líquido que contiene lignina se somete a una carbonización hidrotérmica a temperaturas en un intervalo de aproximadamente 150 °C a aproximadamente 280 °C, preferentemente en un intervalo de 200 °C a 250 °C, de manera que se transforma la lignina en una lignina carbonizada,

50

- la distribución del tamaño de grano de la lignina carbonizada se ajusta mediante adaptación de la concentración de iones H<sup>+</sup> en el líquido que contiene lignina antes y/o durante la carbonización hidrotérmica de modo que se forma un sedimento grueso de lignina carbonizada, y

- la lignina carbonizada se separa del líquido que contiene la lignina carbonizada.

55

Preferentemente se encuentra en este caso el valor de pH del líquido que contiene lignina antes de la carbonización hidrotérmica en  $< 9$ , de manera particularmente preferente en  $< 8$ , y durante la carbonización hidrotérmica en  $< 8$ .

En esta variante de realización se consigue mediante ajuste de la concentración de iones H<sup>+</sup> en el líquido que contiene lignina que se forme un sedimento grueso de lignina carbonizada. Para ello está previsto preferentemente antes de la carbonización hidrotérmica una concentración de iones H<sup>+</sup> que corresponda a un valor de pH de  $< 9$ . Durante la carbonización hidrotérmica está prevista preferentemente una concentración de iones H<sup>+</sup> que corresponda a un valor de pH de  $< 8$ . Mediante este ajuste de la concentración de iones H<sup>+</sup> se logra que se favorezca la formación de partículas gruesas mediante una polimerización de la lignina durante la carbonización hidrotérmica. Se logra además de ello, que la distribución de tamaño de partícula y los grupos funcionales de la lignina carbonizada se encuentren de tal manera, que se forme un sedimento grueso de lignina carbonizada.

60

65

### Ejemplos de realización específicos

5 A continuación se explican otros ejemplos de realización, los cuales se indican adicionalmente con mayor detalle en las figuras 1 a 4 que acompañan.

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

10 En el ejemplo de realización 1 se usa un procedimiento de acuerdo con la invención para la obtención de una lignina estabilizada con distribución de tamaño de grano definida a partir de licor negro de un proceso de fraccionamiento alcalino de acuerdo con el procedimiento KRAFT. Mediante el procedimiento se prepara un sedimento fino de lignina carbonizada. El ejemplo de realización se ilustra en la figura 1.

15 El licor negro (1.1) se extrae de la instalación de evaporación del procedimiento KRAFT con un contenido de sustancia seca de aproximadamente el 30 % en masa y representa el líquido que contiene lignina. El valor de pH del licor negro es de aproximadamente 13. La lignina está disuelta en el licor negro.

20 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) así tratado previamente se carboniza hidrotérmicamente durante una duración de 3 horas y a una temperatura de 250 °C en una carbonización hidrotérmica (B.1). Durante la carbonización hidrotérmica se precipita lignina carbonizada del licor negro. Debido al desarrollo de proceso puede precipitarse también antes de la carbonización hidrotérmica en el dispositivo para la reducción de pH (A.1) lignina del licor negro. La parte predominante precipita sin embargo durante la carbonización hidrotérmica. El valor de pH del licor negro carbonizado (3.1) es tras la carbonización hidrotérmica de aproximadamente 9,5. La lignina carbonizada, precipitada se separa del licor negro carbonizado mediante una deshidratación mecánica (C.1) en una prensa de filtros y se obtiene una torta de filtro. El filtrado (5.1) así obtenido 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) a la instalación de evaporación del procedimiento KRAFT. La torta de filtro (4.1) lavada consiste en un sedimento fino de lignina carbonizada y agua restante y se extrae del procedimiento.

30 Para la determinación de la distribución de Q3 del tamaño de grano del sedimento fino de lignina carbonizada se diluyó la torta de filtro (4.1) con agua destilada, con ayuda de ultrasonido se dispersó durante una duración de 120 segundos y se midió por medio de difracción láser con el aparato Cilas-Lasergranulometer 1190. La distribución de tamaño de grano así determinada del sedimento fino de lignina carbonizada está representada en la FIG. 5, que muestra la distribución de Q3 de la lignina carbonizada para el ejemplo de realización 1. El D90 asciende a 334,87 µm y el D50 asciende a 47,93 µm.

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

40 En el ejemplo de realización 2 se usa un procedimiento de acuerdo con la invención para la obtención de una lignina estabilizada con distribución de tamaño de grano definida a partir de licor negro de un proceso de fraccionamiento alcalino de acuerdo con el procedimiento KRAFT. Mediante el procedimiento se prepara una lignina carbonizada coloidal. El ejemplo de realización se ilustra en la figura 2.

45 El licor negro (1.2) se extrae de la instalación de evaporación del procedimiento KRAFT con un contenido de sustancia seca del 30 % en masa y representa el líquido que contiene lignina. El valor de pH del licor negro es de aproximadamente 13. La lignina está disuelta en el licor negro.

50 En primer lugar 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 11,5. El licor negro (2.2) así tratado previamente se carboniza hidrotérmicamente durante una duración de 3 horas y a una temperatura de 250 °C en una carbonización hidrotérmica (B.2). Durante la carbonización hidrotérmica se precipita lignina carbonizada del licor negro. El valor de pH del licor negro carbonizado (3.2) es tras la carbonización hidrotérmica de aproximadamente 10,5. La lignina carbonizada, precipitada se separa del licor negro carbonizado mediante una deshidratación mecánica (C.2) a una temperatura de 80 °C mediante filtración. El filtrado (5.2) así obtenido se devuelve a la instalación de evaporación del procedimiento KRAFT. La torta de filtro (4.2) está constituida por una lignina carbonizada, coloidal y licor negro carbonizado restante y se extrae del procedimiento.

60 Para la determinación de la distribución de Q3 del tamaño de grano de la lignina carbonizada, coloidal se diluyó la torta de filtro (4.2) con agua destilada, con ayuda de ultrasonido se dispersó durante una duración de 30 segundos y se midió por medio de difracción láser con el aparato Cilas-Lasergranulometer 1190. La distribución de tamaño de grano así determinada de la lignina carbonizada, coloidal está representada en la FIG. 6, que muestra la distribución de Q3 de la lignina carbonizada para el ejemplo de realización 2. El D90 asciende a 11,96 µm y el D50 asciende a 4,2 µm.

65

Ejemplo de realización 3a (FIG. 3):

En el ejemplo de realización 3a se usa un procedimiento de acuerdo con la invención para la obtención de una lignina estabilizada con distribución de tamaño de grano definida con respecto a lignina coloidal. La proporción de lignina de la lignina coloidal se encuentra por encima del 90 %.

La lignina coloidal se precipita mediante acidificación de licor negro (1.3) con CO<sub>2</sub>, (6.3) en un dispositivo para la reducción del valor de pH (A.3), que se extrae de la instalación de evaporación de un procedimiento KRAFT, a partir de éste. A continuación se alimenta la mezcla de licor negro y lignina precipitada (2.3) a una prensa de filtros de membrana (D.3) y allí se deshidrata mecánicamente. El filtrado de la prensa de filtros de membrana (10.3) se devuelve a la instalación de evaporación del procedimiento KRAFT. El valor de pH de la torta de filtro así obtenida de la lignina coloidal (9.3) se encuentra en aproximadamente 9, el contenido en sustancia seca en aproximadamente el 55 %. Mediante el procedimiento de acuerdo con la invención se prepara ahora a partir de la lignina coloidal contenida en la torta de filtro un sedimento fino de lignina carbonizada.

La torta de filtro de la lignina coloidal (9.3) se diluye en primer lugar en un dispositivo para el mezclado (E.3) con agua hasta un obtener un contenido en sustancia seca de aproximadamente el 20 %, de manera que se obtiene el líquido que contiene lignina. El valor de pH del líquido que contiene lignina se reduce mediante adición de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (12.3) en el dispositivo para el mezclado (E.3) hasta aproximadamente 8. El líquido que contiene lignina (11.3) así tratado se carboniza hidrotérmicamente durante una duración de 3 horas y a una temperatura de 230 °C en una carbonización hidrotérmica (B.3). El valor de pH del líquido que contiene lignina carbonizada (3.3) es tras la carbonización hidrotérmica de aproximadamente 8.

La lignina carbonizada se separa del líquido que contiene la lignina carbonizada mediante una deshidratación mecánica en una prensa de filtros de membrana (C.3), de manera que se obtiene una torta de filtro. El filtrado (5.3) así obtenido se devuelve a la instalación de evaporación del procedimiento KRAFT. A continuación se lava la torta de filtro con agua (7.3). El agua de lavado (8.3) que se produce a este respecto se usa para la dilución de la torta de filtro de la lignina coloidal hasta obtener un contenido en sustancia seca de aproximadamente el 20 % antes de la carbonización hidrotérmica. La torta de filtro (4.3) lavada consiste en un sedimento fino de lignina carbonizada y agua restante y se extrae del procedimiento.

Para la determinación de la distribución de Q3 del tamaño de grano del sedimento fino de lignina carbonizada se diluyó la torta de filtro (4.3) con agua destilada, con ayuda de ultrasonido se dispersó durante una duración de 120 segundos y se midió por medio de difracción láser con el aparato Cilas-Lasergranulometer 1190. La distribución de tamaño de grano así determinada del sedimento fino de lignina carbonizada está representada en la FIG. 7, que muestra la distribución de Q3 de la lignina carbonizada para el ejemplo de realización 3a. El D90 asciende a 197,91 µm y el D50 asciende a 29,24 µm.

Ejemplo de realización 3b (FIG. 3):

En el ejemplo de realización 3b se usa un procedimiento de acuerdo con la invención para la obtención de una lignina estabilizada con distribución de tamaño de grano definida con respecto a lignina coloidal. La proporción de lignina de la lignina coloidal se encuentra por encima del 90 %.

La lignina coloidal se precipita mediante acidificación de licor negro (1.3) con CO<sub>2</sub>, (6.3) en un dispositivo para la reducción del valor de pH (A.3), que se extrae de la instalación de evaporación de un procedimiento KRAFT, a partir de éste. A continuación se alimenta la mezcla de licor negro y lignina precipitada (2.3) a una prensa de filtros de membrana (D.3) y allí se deshidrata mecánicamente. El filtrado de la prensa de filtros de membrana (10.3) se devuelve a la instalación de evaporación del procedimiento KRAFT. El valor de pH de la torta de filtro así obtenida de la lignina coloidal (9.3) se encuentra en aproximadamente 9, el contenido en sustancia seca en aproximadamente el 55 %. Mediante el procedimiento de acuerdo con la invención se prepara ahora a partir de la lignina coloidal contenida en la torta de filtro un sedimento fino de lignina carbonizada.

La torta de filtro de la lignina coloidal (9.3) se diluye en primer lugar en un dispositivo para el mezclado (E.3) con agua hasta un obtener un contenido en sustancia seca de aproximadamente el 20 %, de manera que se obtiene el líquido que contiene lignina. El valor de pH del líquido que contiene lignina, en el ejemplo de realización 3b a diferencia del ejemplo de realización 3a no se modifica mediante adición de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. A consecuencia de esto, el flujo 12.3 es cero. El líquido que contiene lignina (11.3) así tratado se carboniza hidrotérmicamente durante una duración de 3 horas y a una temperatura de 230 °C en una carbonización hidrotérmica (B.3). El valor de pH del líquido que contiene lignina carbonizada (3.3) es tras la carbonización hidrotérmica de aproximadamente 8,5.

La lignina carbonizada se separa del líquido que contiene la lignina carbonizada mediante una deshidratación mecánica en una prensa de filtros de membrana (C.3), de manera que se obtiene una torta de filtro. El filtrado (5.3) así obtenido se devuelve a la instalación de evaporación del procedimiento KRAFT. A continuación se lava la torta de filtro con agua (7.3). El agua de lavado (8.3) que se produce a este respecto se usa para la dilución de la torta de filtro de la lignina coloidal hasta obtener un contenido en sustancia seca de aproximadamente el 20 % antes de la

carbonización hidrotérmica. La torta de filtro (4.3) lavada consiste en un sedimento fino de lignina carbonizada y agua restante y se extrae del procedimiento.

Para la determinación de la distribución de Q3 del tamaño de grano del sedimento fino de lignina carbonizada se diluyó la torta de filtro (4.3) con agua destilada, con ayuda de ultrasonido se dispersó durante una duración de 120 segundos y se midió por medio de difracción láser con el aparato Cilas-Lasergranulometer 1190. La distribución de tamaño de grano así determinada del sedimento fino de lignina carbonizada está representada en la FIG. 8, que muestra la distribución de Q3 de la lignina carbonizada para el ejemplo de realización 3b. El D90 asciende a 13,88  $\mu\text{m}$  y el D50 asciende a 4,62  $\mu\text{m}$ .

La comparación de los ejemplos de realización 3a y 3b muestra cómo mediante un aumento de la concentración de iones H<sup>+</sup> mediante la adición adicional de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> tras la adición de CO<sub>2</sub> en el ejemplo 3a, puede influirse en la distribución de tamaño de grano de la lignina carbonizada y puede obtenerse un producto más grueso en comparación con el ejemplo de realización 3b.

#### Ejemplo de realización 4a (FIG. 4):

En el ejemplo de realización 4a se usa un procedimiento de acuerdo con la invención para la obtención de una lignina estabilizada con distribución de tamaño de grano definida con respecto a una torta de filtro que contiene lignina procedente de un procedimiento de hidrólisis. La proporción de lignina de la torta de filtro asciende aproximadamente al 70 %. Mediante el procedimiento se prepara a partir de la lignina un sedimento fino de lignina carbonizada.

La torta de filtro que contiene lignina (9.2) se diluye en primer lugar en un dispositivo para el mezclado (E.4) con agua hasta un obtener un contenido en sustancia seca de aproximadamente el 20 %, de manera que se obtiene el líquido que contiene lignina. El valor de pH del líquido que contiene lignina es de aproximadamente 4,5. A continuación se eleva el valor de pH mediante adición de KOH (12.4) hasta aproximadamente 10. El líquido que contiene lignina (11.4) así tratado se carboniza hidrotérmicamente durante una duración de 3 horas y a una temperatura de 250 °C en una carbonización hidrotérmica (B.4). El valor de pH del líquido que contiene lignina carbonizada (3.4) es tras la carbonización hidrotérmica de aproximadamente 5. La lignina carbonizada se separa del líquido que contiene la lignina carbonizada mediante una deshidratación mecánica (C.4) en una prensa de filtros de membrana.

El filtrado producido a este respecto se usa parcialmente (8.4) para la dilución de la torta de filtro hasta obtener un contenido en sustancia seca de aproximadamente el 20 % antes de la carbonización hidrotérmica en E.4 y se descarga parcialmente (5.4) del procedimiento. La torta de filtro (4.4) consiste en un sedimento fino de lignina carbonizada y líquido restante y se extrae del procedimiento.

Para la determinación de la distribución de Q3 del tamaño de grano del sedimento fino de lignina carbonizada se diluyó la torta de filtro (4.4) con agua destilada, con ayuda de ultrasonido se dispersó durante una duración de 60 segundos y se midió por medio de difracción láser con el aparato Cilas-Lasergranulometer 1190. La distribución de tamaño de grano así determinada del sedimento fino de lignina carbonizada está representada en la FIG. 9, que muestra la distribución de Q3 de la lignina carbonizada para el ejemplo de realización 4a. El D90 asciende a 46,69  $\mu\text{m}$  y el D50 asciende a 15,20  $\mu\text{m}$ .

#### Ejemplo de realización 4b (FIG. 4):

En el ejemplo de realización 4b se usa un procedimiento de acuerdo con la invención para la obtención de una lignina estabilizada con distribución de tamaño de grano definida con respecto a una torta de filtro que contiene lignina procedente de un procedimiento de hidrólisis. La proporción de lignina de la torta de filtro asciende aproximadamente al 70 %. Mediante el procedimiento se prepara a partir de la lignina un sedimento fino de lignina carbonizada.

La torta de filtro que contiene lignina (9.2) se diluye en primer lugar en un dispositivo para el mezclado (E.4) con agua hasta un obtener un contenido en sustancia seca de aproximadamente el 15 %, de manera que se obtiene el líquido que contiene lignina. El valor de pH del líquido que contiene lignina es de aproximadamente 5. El valor de pH del líquido que contiene lignina, a diferencia del ejemplo de realización 4a, no se modifica mediante la adición de KOH. Según esto, el flujo 12.4 es cero. El líquido que contiene lignina (11.4) se carboniza hidrotérmicamente durante una duración de 3 horas y a una temperatura de 230 °C en una carbonización hidrotérmica (B.4). El valor de pH del líquido que contiene lignina carbonizada (3.4) es tras la carbonización hidrotérmica de aproximadamente 4. La lignina carbonizada se separa del líquido que contiene la lignina carbonizada mediante una deshidratación mecánica (C.4) en una prensa de filtros de membrana.

El filtrado producido a este respecto se usa parcialmente (8.4) para la dilución de la torta de filtro hasta obtener un contenido en sustancia seca de aproximadamente el 15 % antes de la carbonización hidrotérmica en E.4 y se descarga parcialmente (5.4) del procedimiento. La torta de filtro (4.4) consiste en un sedimento fino de lignina

carbonizada y líquido restante y se extrae del procedimiento.

- 5 Para la determinación de la distribución de Q3 del tamaño de grano del sedimento fino de lignina carbonizada se diluyó la torta de filtro (4.4) con agua destilada, con ayuda de ultrasonido se dispersó durante una duración de 60 segundos y se midió por medio de difracción láser con el aparato Cilas-Lasergranulometer 1190. La distribución de tamaño de grano así determinada del sedimento fino de lignina carbonizada está representada en la FIG. 10, que muestra la distribución de Q3 de la lignina carbonizada para el ejemplo de realización 4b. El D90 asciende a 77,98  $\mu\text{m}$  y el D50 asciende a 32,33  $\mu\text{m}$ .
- 10 La comparación de los ejemplos de realización 4a y 4b muestra cómo mediante una reducción de la concentración de iones  $\text{H}^+$  mediante la adición adicional de KOH en el ejemplo 4a, puede influirse en la distribución de tamaño de grano de la lignina carbonizada y puede obtenerse un producto más fino en comparación con el ejemplo de realización 4b.

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la obtención de lignina carbonizada, con distribución de tamaño de grano definida, a partir de un líquido que contiene lignina, en el que el líquido que contiene lignina se somete a una carbonización hidrotérmica, de manera que se transforma la lignina en una lignina carbonizada, y la lignina carbonizada se separa del líquido que contiene la lignina carbonizada, **caracterizado por que**
- el líquido que contiene lignina se somete a una carbonización hidrotérmica a temperaturas en el intervalo de 150 °C a 280 °C y
  - la distribución de tamaño de grano de la lignina carbonizada se ajusta mediante adaptación de la concentración de iones H<sup>+</sup> en el líquido que contiene lignina antes o antes y durante la carbonización hidrotérmica,
  - en donde para la obtención de una distribución de tamaño de grano a ser posible baja de la lignina carbonizada, se ajusta una concentración de iones H<sup>+</sup> baja y
  - para la obtención de una distribución de tamaño de grano a ser posible grande de la lignina carbonizada, se ajusta una concentración de iones H<sup>+</sup> alta.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado por que** el líquido que contiene lignina se somete a una carbonización hidrotérmica a temperaturas en el intervalo de 200 °C a 250 °C.
3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado por que** el líquido que contiene lignina se somete a una carbonización hidrotérmica durante el periodo de al menos 1 hora y como máximo de 6 horas.
4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado por que**
- la distribución del tamaño de grano de la lignina carbonizada se ajusta mediante adaptación de la concentración de iones H<sup>+</sup> en el líquido que contiene lignina antes y/o durante la carbonización hidrotérmica, de modo que se forma una lignina carbonizada coloidal, o
  - la distribución del tamaño de grano de la lignina carbonizada se ajusta mediante adaptación de la concentración de iones H<sup>+</sup> en el líquido que contiene lignina antes y/o durante la carbonización hidrotérmica, de modo que se forma un sedimento fino de lignina carbonizada, o
  - la distribución del tamaño de grano de la lignina carbonizada se ajusta mediante adaptación de la concentración de iones H<sup>+</sup> en el líquido que contiene lignina antes y/o durante la carbonización hidrotérmica de modo que se forma un sedimento grueso de lignina carbonizada.
5. Procedimiento según la reivindicación 4, **caracterizado por que**
- para la formación de lignina carbonizada coloidal, se adapta la concentración de iones H<sup>+</sup> de modo que el valor de pH del líquido que contiene lignina antes y durante la carbonización hidrotérmica no descienda de un valor de 10,
  - para la formación de un sedimento fino de lignina carbonizada, se adapta la concentración de iones H<sup>+</sup> de modo que el valor de pH del líquido que contiene lignina antes y durante la carbonización hidrotérmica se encuentre en > 7, o
  - para la formación de un sedimento grueso de lignina carbonizada, se adapta la concentración de iones H<sup>+</sup> de modo que el valor de pH del líquido que contiene lignina antes y durante la carbonización hidrotérmica se encuentre en < 9.
6. Procedimiento según la reivindicación 5, **caracterizado por que**
- para la formación de un sedimento fino de lignina carbonizada, se adapta la concentración de iones H<sup>+</sup> de modo que el valor de pH del líquido que contiene lignina antes de la carbonización hidrotérmica se encuentre en > 7 y durante la carbonización hidrotérmica se encuentre entre 7 y 11, o
  - para la formación de un sedimento grueso de lignina carbonizada, se adapta la concentración de iones H<sup>+</sup> de modo que el valor de pH del líquido que contiene lignina antes de la carbonización hidrotérmica se encuentre en < 9, en particular en < 8 y durante la carbonización hidrotérmica se encuentre en < 8.
7. Procedimiento según la reivindicación 6, **caracterizado por que** para la formación de un sedimento fino de lignina carbonizada, se adapta la concentración de iones H<sup>+</sup> de modo que el valor de pH del líquido que contiene lignina antes de la carbonización hidrotérmica se encuentre en > 8 y/o durante la carbonización hidrotérmica se encuentre entre 8 y 10.
8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 5 a 7, **caracterizado por que** para la formación de un sedimento fino de lignina carbonizada, se adapta la concentración de iones H<sup>+</sup> de modo que el D90 del sedimento fino de lignina carbonizada es ≤ 100 μm o < 100 μm.
9. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** la lignina se ha disuelto antes

de la carbonización hidrotérmica en más del 50 %, en particular en más del 60 % o en más del 70 % en el líquido que contiene lignina.

- 5 10. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** para el aumento de la concentración de iones H<sup>+</sup> en el líquido que contiene lignina se usa un ácido, que es un participante de la reacción durante la carbonización hidrotérmica, o para la reducción de la concentración de iones H<sup>+</sup> en el líquido que contiene lignina se usa una base, que sirve para la unión de iones H<sup>+</sup>.
- 10 11. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** se usa CO<sub>2</sub> o H<sub>2</sub>S para la adaptación de la concentración de iones H<sup>+</sup>.
- 15 12. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el procedimiento se aplica en
- 20 - lejía negra procedente de un proceso de fraccionamiento alcalino, en particular según el procedimiento KRAFT o
- un líquido que contiene lignina, que se ha obtenido mediante la dilución de una torta de filtro que contiene lignina, en particular mediante dilución de una torta de filtro que contiene una lignina precipitada a partir de una lejía negra o mediante dilución de una torta de filtro que contiene el residuo que contiene lignina procedente de una hidrólisis.
13. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que**
- 25 - se precipita lignina a partir de un primer líquido que contiene lignina,
- se separa la lignina precipitada del primer líquido que contiene lignina,
- la lignina precipitada y separada se suspende en un líquido y con ello se obtiene un segundo líquido que contiene lignina y
- el segundo líquido que contiene lignina se somete a la carbonización hidrotérmica.
- 30 14. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** la lignina precipita o se hace precipitar durante su transformación en lignina carbonizada durante la carbonización hidrotérmica al menos parcialmente a partir del líquido que contiene lignina.
- 35 15. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** la lignina carbonizada se separa del líquido que contiene la lignina carbonizada mediante una deshidratación mecánica y se lava la lignina separada.

FIG 1

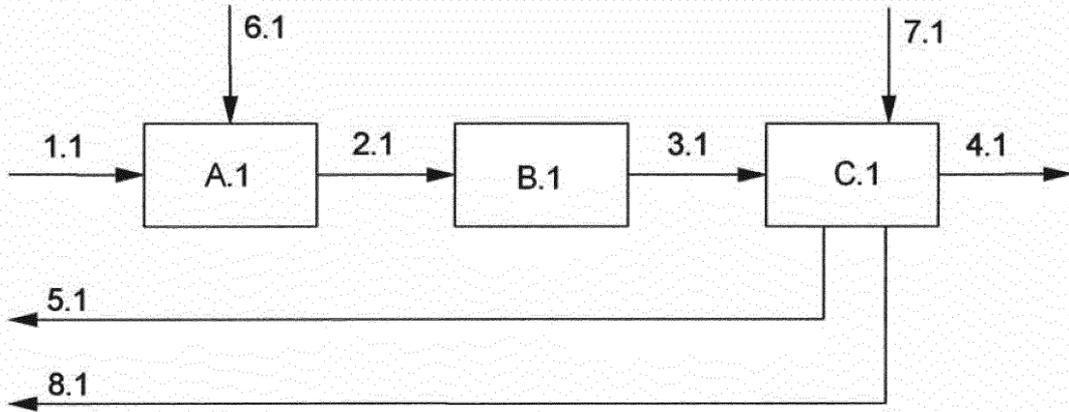
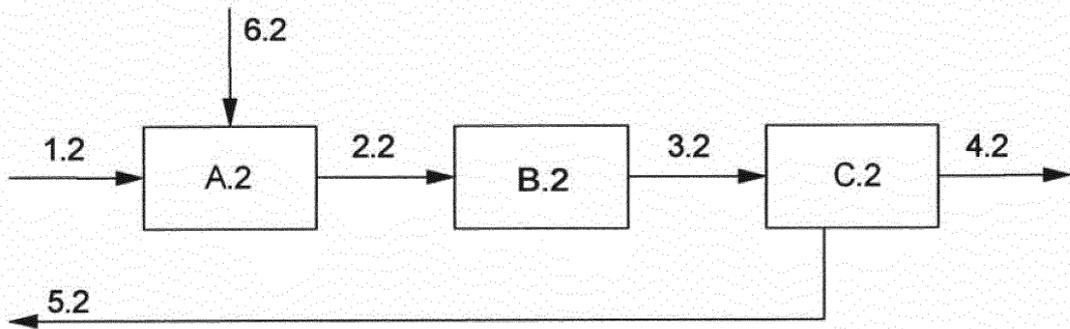


FIG 2



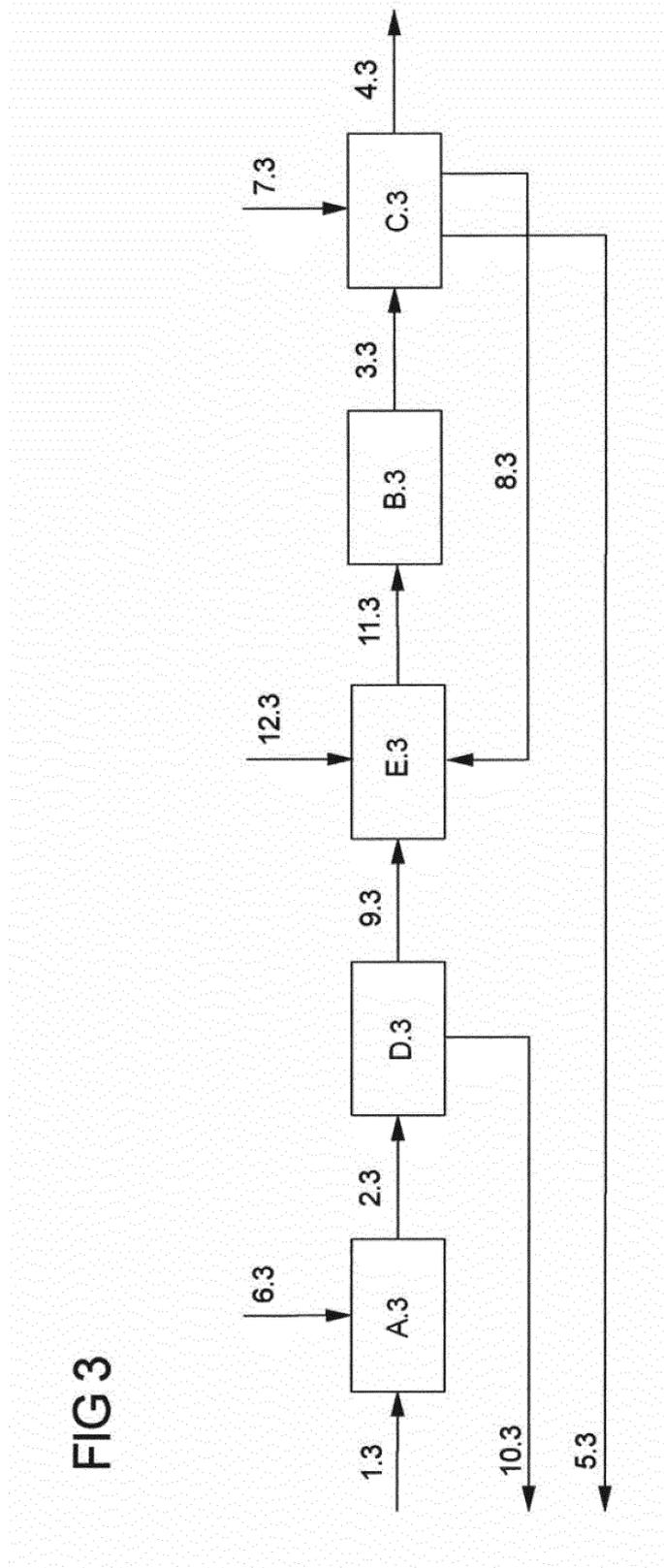


FIG 4

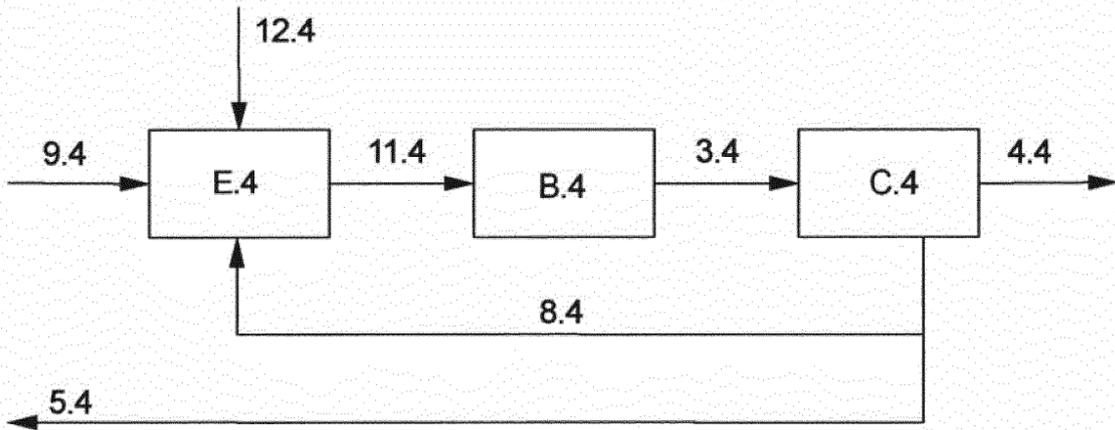


FIG 5

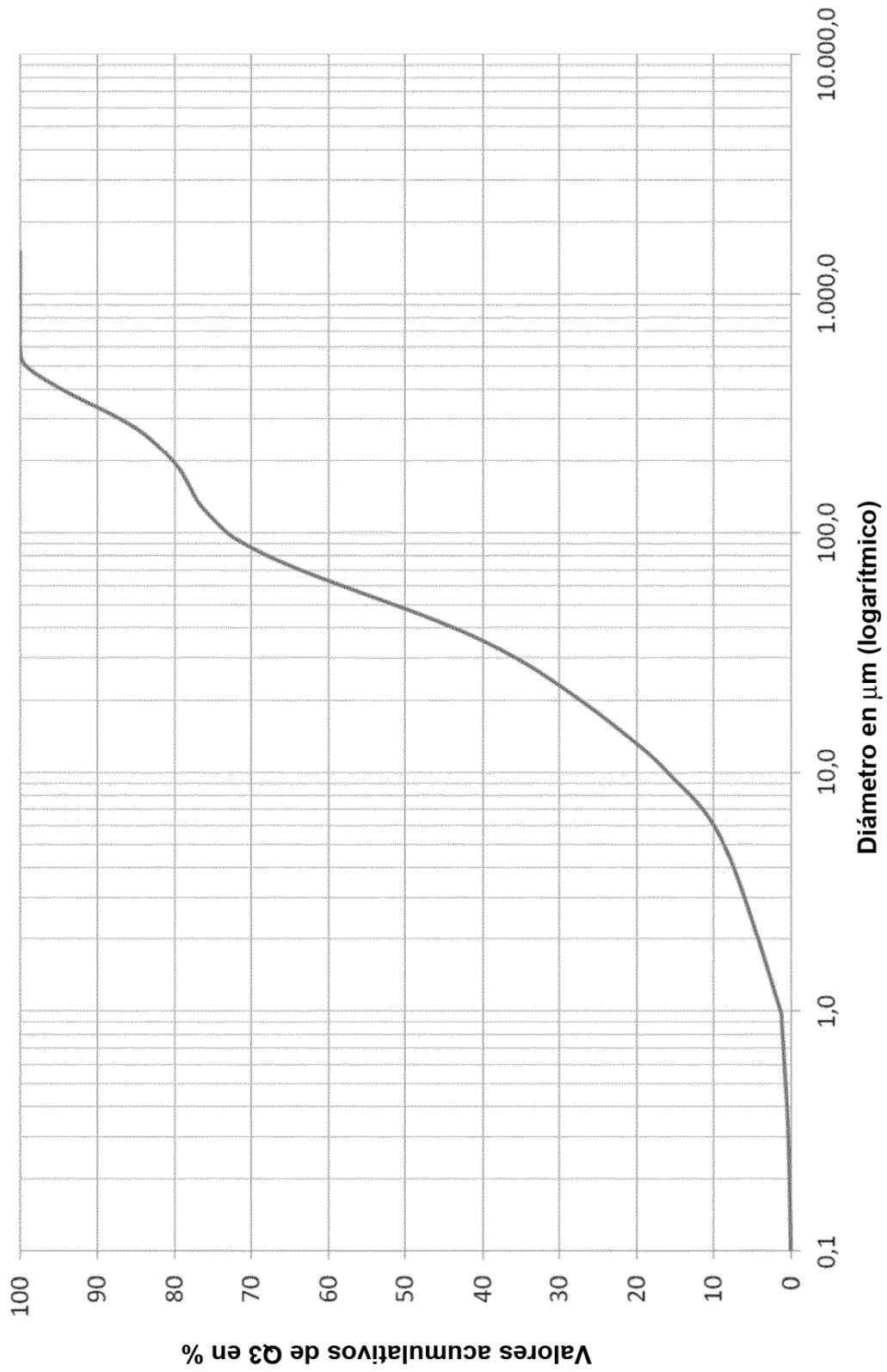


FIG 6

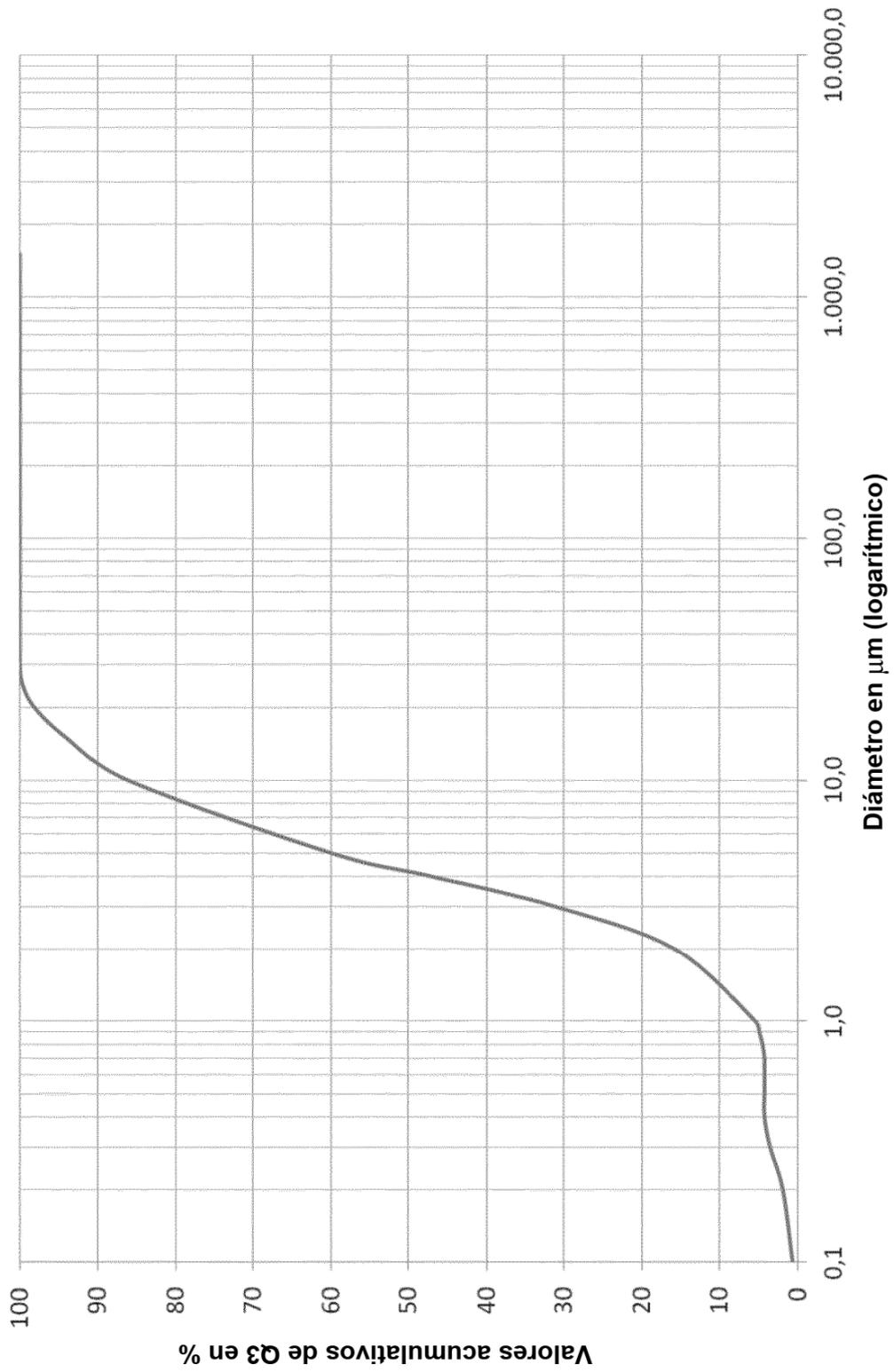


FIG 7

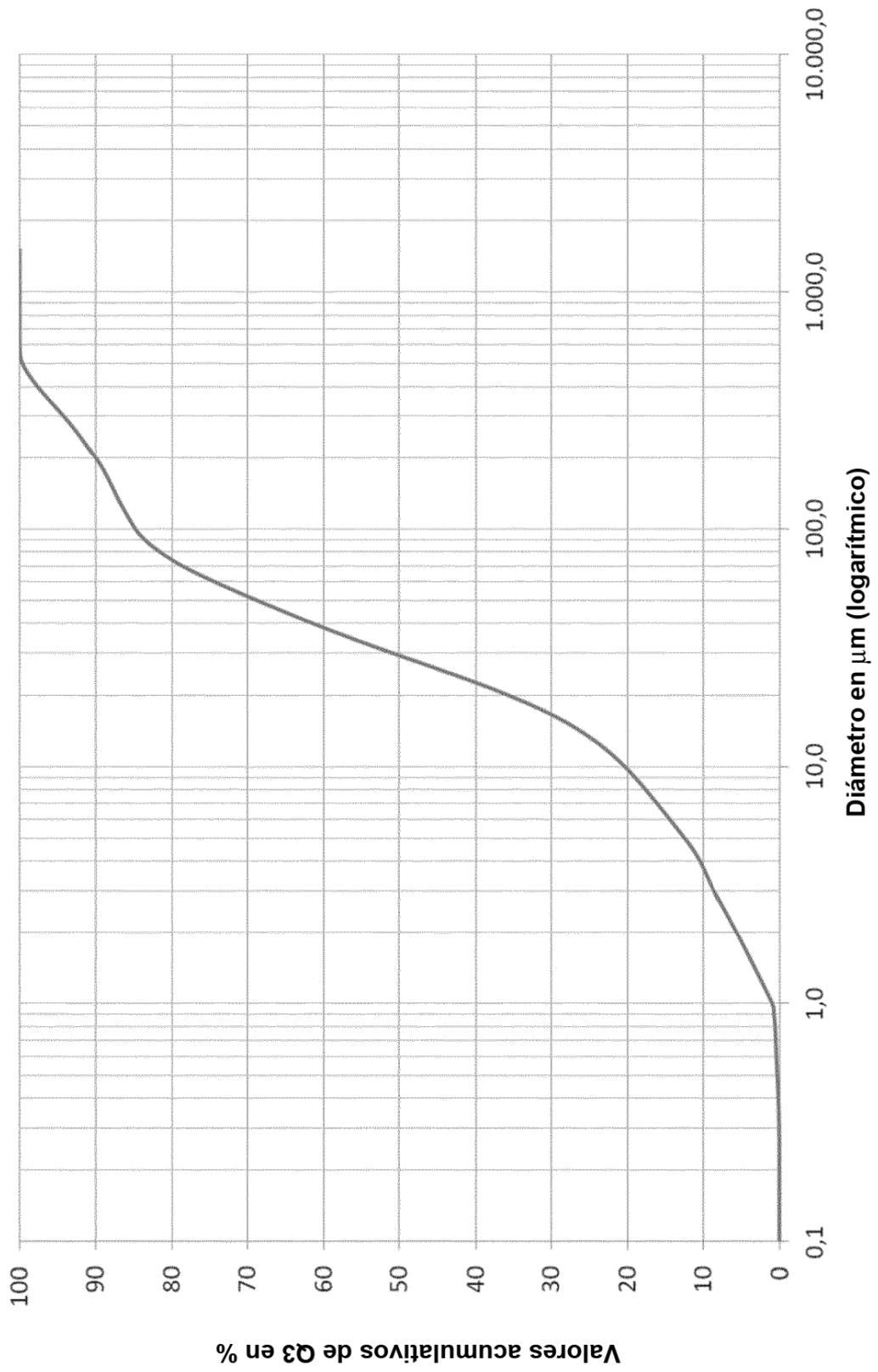


FIG 8

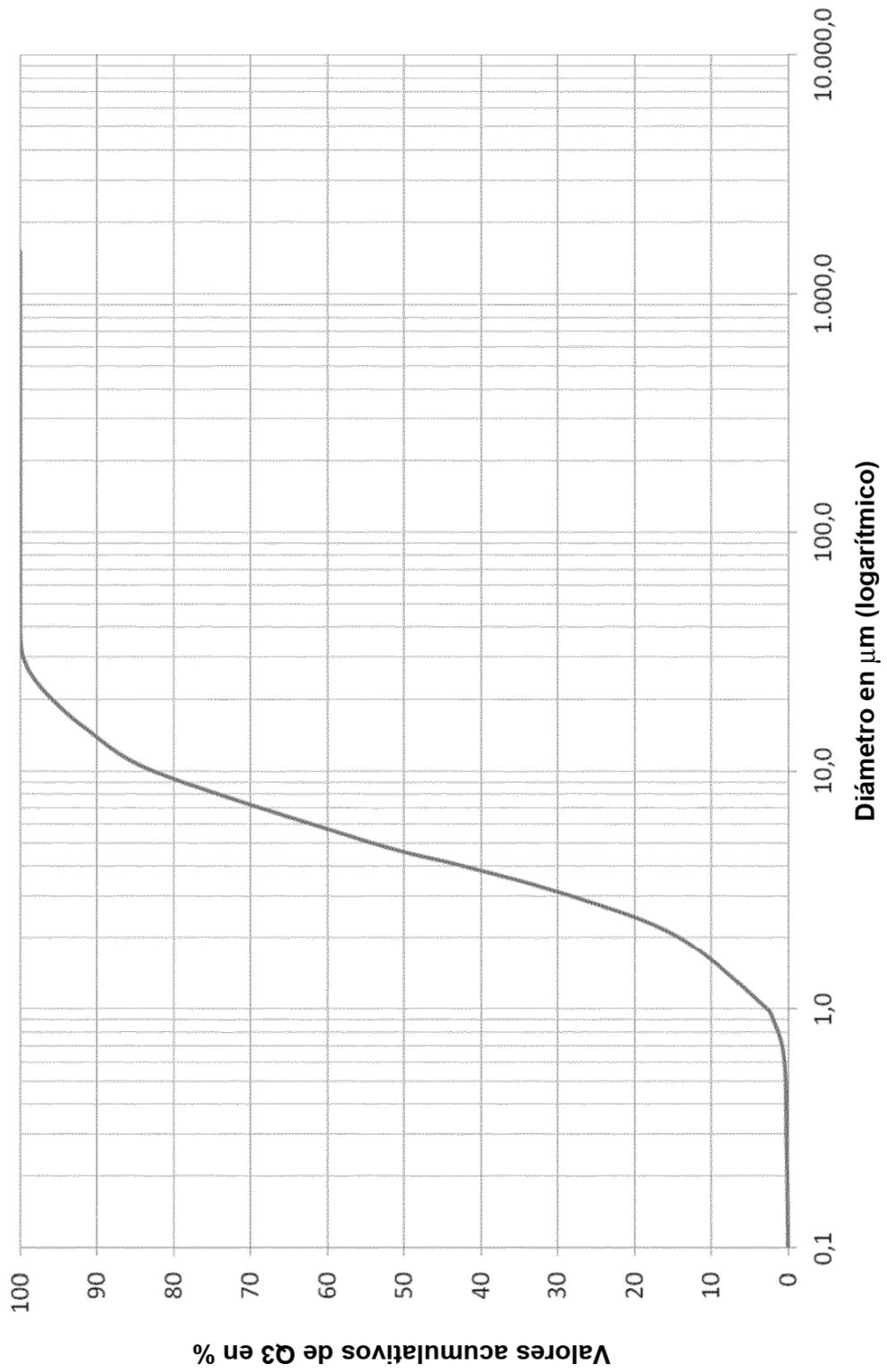


FIG 9

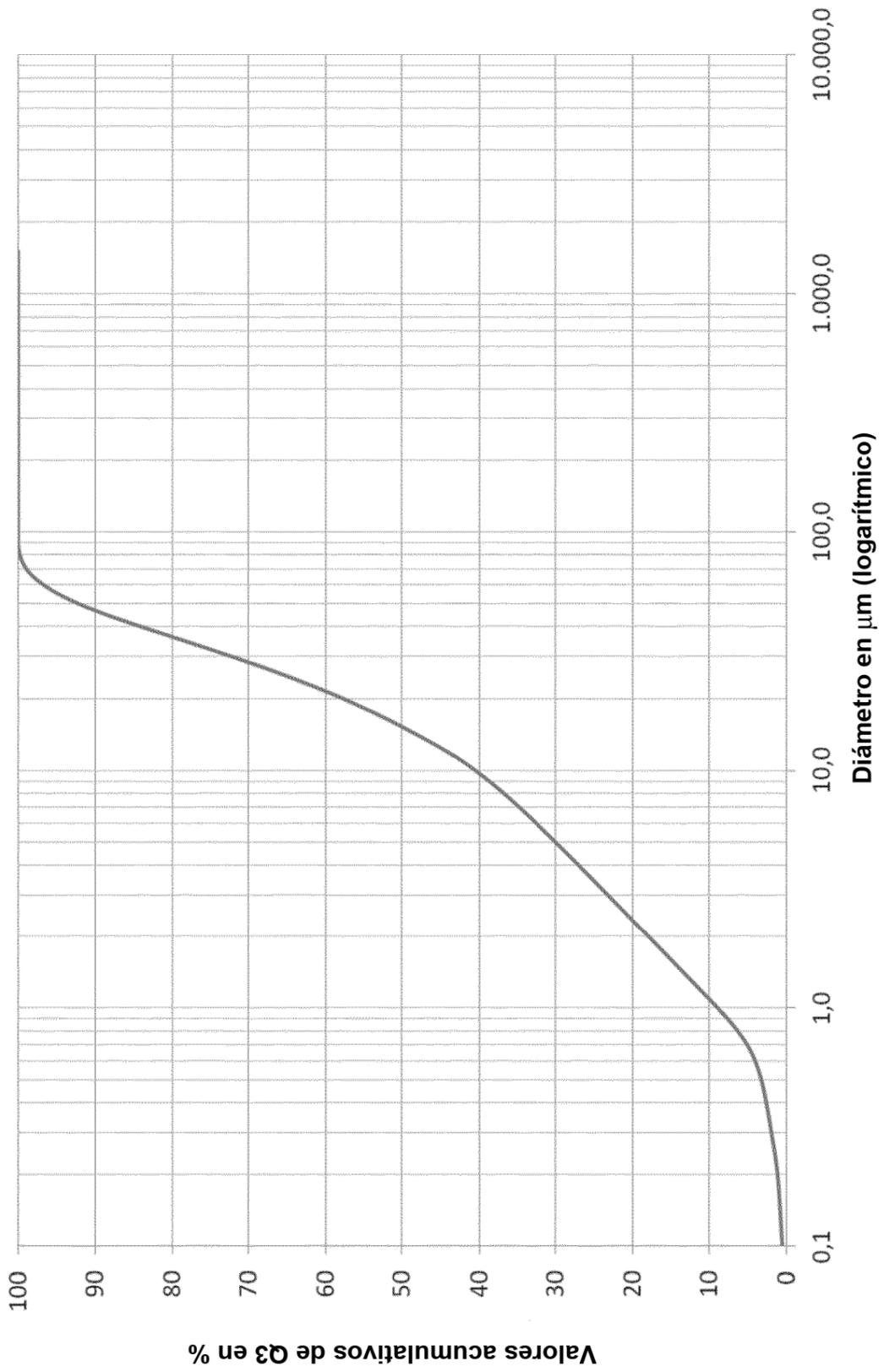


FIG 10

