

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 368 553**

51 Int. Cl.:  
**D21C 11/00** (2006.01)  
**D21C 11/04** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **05788548 .5**  
96 Fecha de presentación: **03.10.2005**  
97 Número de publicación de la solicitud: **1797236**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **20.06.2007**

54 Título: **MÉTODO PARA SEPARAR LIGNINA DE UN LÍQUIDO/LODO QUE CONTIENE LIGNINA.**

30 Prioridad:  
**07.10.2004 SE 0402437**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**18.11.2011**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**18.11.2011**

73 Titular/es:  
**LIGNOBOOST AB**  
**BOX 5604**  
**114 86 STOCKHOLM, SE**

72 Inventor/es:  
**ÖHMAN, Fredrik; THELIANDER, Hans;**  
**NORGREN, Magnus; TOMANI, Per y**  
**AXEGÅRD, Peter**

74 Agente: **Lehmann Novo, Isabel**

**ES 2 368 553 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**

Método para separar lignina de un líquido/lodo que contiene lignina

Esta invención se refiere al campo técnico de la separación de lignina. En particular, la presente invención se refiere a un método para la separación de lignina a partir de un líquido/lodo que contiene lignina, tales como licores del proceso en un molino que contienen lignina, preferiblemente licor negro.

Además, la invención se refiere a productos de lignina obtenibles mediante el método mencionado anteriormente, y al uso de dichos productos.

**ANTECEDENTES**

En un molino de pasta moderno, de energía optimizada, existe un exceso de energía. Con el proceso actual, la corteza se puede exportar mientras que el sobrante de energía que queda, en forma de mezclas que comprenden otros residuos quemables, se quema en la caldera de recuperación, con una eficiencia relativamente baja con respecto a la producción de electricidad. También existe a menudo el problema de que la capacidad de transferencia térmica en la caldera de recuperación es un sector estrecho, lo que limita la producción de pasta en el molino. La caldera de recuperación es la unidad (instrumento) más cara en el molino de pasta.

La separación de lignina del licor negro es una solución interesante a estos problemas. De esta manera, el exceso de energía se puede extraer del proceso en forma de un biocombustible sólido y se puede exportar, por ejemplo, a una estación eléctrica, en la que el combustible se puede usar más eficientemente que en la caldera de recuperación del molino de pasta. Esta lignina es también un material valioso para la producción de "productos químicos verdes". Además, la extracción de lignina deja un licor negro para la combustión con un valor térmico menor, lo que a su vez conduce a una menor carga en la caldera de recuperación. Esto da, en una perspectiva a corto plazo, posibilidades para la producción incrementada de pasta. En la perspectiva más larga, se espera un menor coste del instrumento para la caldera de recuperación.

Existen varios procedimientos posibles para tal separación, y desde hace tiempo se conocen aplicaciones industriales. Ya en 1944, a Tomlinson y a Tomlinson Jr se les concedió una patente (patente US 664811) por las mejoras de tal método. El método de separación usado actualmente consiste en acidificar el licor negro de manera que la lignina precipita en forma de una sal. La fase sólida se separa del licor, y después se puede limpiar o modificar. Existen aplicaciones industriales en funcionamiento actual en las que la lignina se separa del licor negro para uso como productos químicos especiales. Un ejemplo de tal proceso es la precipitación de lignina a partir de licor negro mediante acidificación con dióxido de carbono. El lodo se lleva a una vasija de almacenamiento para acondicionar el precipitado, después de lo cual la lignina sólida se separa y se lava (con agua de lavado ácida) en un filtro de banda, y finalmente se procesa al estado deseado.

La patente US nº 4674597 también describe un método para producir ligninas metiloladas a partir de licor negro de un proceso de formación de pasta kraft. En ese documento, se describe cómo se trató una muestra de residuo de licor negro con dióxido de carbono para reducir el pH del licor hasta aproximadamente 9,5 para precipitar la lignina, que entonces se aisló por filtración a partir del licor negro. Después, la lignina se acidificó hasta un pH de 2,5 con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> diluido, se coaguló térmicamente a 85°C, y se filtró con agua para lavar y eliminar sales inorgánicas y otras impurezas de ella.

El documento US 2002/0059994 A1 describe un proceso de formación de pasta. Según ese documento, la lignina se ha de eliminar del licor negro. El documento en cuestión afirma que se pueden añadir dióxido de carbono y dióxido de azufre al licor negro. Se afirma que estos gases se hacen ácidos cuando se añaden al licor negro a medida que reaccionan con el agua. Se describe cómo precipita la lignina a partir del material que contiene lignina mediante adición de un ácido tal como ácido sulfúrico, ácido acético o ácido fosfórico. La lignina se elimina entonces por diversos medios de filtración tales como prensa de filtración, cinta de filtración a vacío, u otros diversos métodos de filtración o extracción.

Sin embargo, los presentes métodos hacen uso de cantidades elevadas de productos químicos acidificantes para separar la lignina, que a su vez se puede usar para combustible. Tales procedimientos son así muy caros, y en consecuencia sería de gran beneficio si fuese posible reducir la cantidad de productos químicos acidificantes necesarios para separar la lignina. En consecuencia, existe la necesidad de un método en el que se pueda separar la lignina usando pequeñas cantidades de productos químicos acidificantes, por ejemplo ácido sulfúrico o dióxido de carbono.

**SUMARIO DE LA INVENCION**

La presente invención resuelve uno o más de los problemas anteriores proporcionando, según un primer aspecto, un método para precipitar (separar) lignina, usando pequeñas cantidades de agentes acidificantes, con lo que se obtiene lignina que se puede usar como combustible (o como una carga de alimentación química; o como un

producto químico o una materia prima para el refinado posterior), a partir de un líquido/lodo que contiene lignina, tal como licor negro, que comprende las siguientes etapas:

- 5 a) añadir uno o más compuestos procedentes de cenizas de la caldera de recuperación o  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Al}_2\text{SO}_4$ , sulfatos de hierro y/o  $\text{MgSO}_4$ , preferiblemente  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , a dicho líquido/lodo;
- b) ajustar el nivel de pH de dicho líquido/lodo acidificando hasta un pH por debajo de 9,5 usando  $\text{CO}_2$ , y
- c) eliminar el agua de dicho líquido/lodo, con lo que se obtiene un producto de lignina o un producto de lignina intermedio.

De esta manera anterior, la lignina se separa más eficientemente de, por ejemplo, el licor negro, y la capacidad de filtración aumenta en el líquido en el que estaba presente previamente la lignina precipitada.

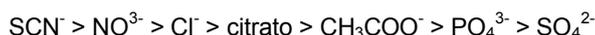
10 La presente invención también proporciona, según un segundo aspecto, un método para separar lignina de un líquido/lodo que contiene lignina, tal como licor negro, que comprende las siguientes etapas:

- 15 i) precipitar lignina añadiendo uno o más compuestos procedentes de cenizas de la caldera de recuperación o  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Al}_2\text{SO}_4$ , sulfatos de hierro y/o  $\text{MgSO}_4$ , preferiblemente  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , a dicho líquido/lodo, y acidificar dicho líquido/lodo, en el que el nivel de pH se ajusta a un pH por debajo de 9,5 usando  $\text{CO}_2$ , y acto seguido eliminar el agua, con lo que se obtiene un producto de lignina,
- ii) suspender la torta del filtro de lignina, después de lo cual se obtiene un lodo, y ajustar el nivel de pH hasta aproximadamente el nivel de pH del agua del lavado,
- iii) eliminar el agua del lodo,
- 20 iv) añadir agua de lavado y llevar a cabo un lavado de desplazamiento a condiciones más o menos constantes sin ningún gradiente drástico en el pH, y
- v) eliminar el agua de la torta del filtro producida en la etapa iii) hasta sequedad elevada, y desplazar el líquido de lavado que queda en dicha torta del filtro, con lo que se obtiene un producto de lignina.

Usando dicho método del segundo aspecto, se obtiene una lignina más pura.

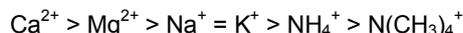
25 La presente invención se basa en el hecho de que se ha encontrado que los iones sulfato precipitan/coagulan inesperadamente de forma eficiente la lignina, en comparación con, por ejemplo, cloruro. El conocimiento previamente disponible según la denominada serie Hofmeister – serie liotrópica (F. Hofmeister 1888) afirma que el cloruro precipita proteínas de la albúmina mejor que el sulfato.

La serie aniónica según Hofmeister:



30 A partir de lo anterior, es evidente según Hofmeister que el cloruro precipita proteínas de la albúmina mejor que el sulfato.

La serie catiónica según Hofmeister:



### 35 DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

A lo largo de la presente descripción, la expresión “líquido/lodo que contiene lignina” quiere decir cualquier líquido o lodo que contenga lignina. Este líquido o lodo puede ser un licor del proceso, que contenga lignina, en un molino, preferiblemente dicho líquido o lodo es un licor negro.

40 El compuesto añadido puede ser  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Al}_2\text{SO}_4$ , sulfatos de hierro o  $\text{MgSO}_4$ . Dicho compuesto también puede ser cenizas de la caldera de recuperación, que es una mezcla, o puede ser  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  esencialmente puro.

La acidificación se lleva a cabo añadiendo dióxido de carbono.

45 A lo largo de la presente descripción, la expresión “eliminar el agua” quiere abarcar cualquier medio para eliminar el agua. Preferiblemente, la eliminación del agua se lleva a cabo usando centrifugación, un aparato de prensa con filtro, un filtro de banda, un filtro giratorio, tal como un filtro de tambor, o un tanque de sedimentación, o un equipo similar; lo más preferido, se usa un aparato de prensa con filtro.

- Según una realización preferida del primer aspecto de la invención, la eliminación del agua de la etapa c) se lleva a cabo en un aparato de prensa con filtro.
- 5 Según el primer aspecto de la invención, la adición de la etapa a) se realiza añadiendo cenizas de la caldera de recuperación, es decir, cenizas que emanan de una unidad de recuperación de carbonato de sodio, que es un generador de vapor combinado con un horno de fusión para la utilización del calor de combustión del licor negro y la recuperación de la mayor parte de sus componentes inorgánicos, o  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Al}_2\text{SO}_4$ , sulfatos de hierro o  $\text{MgSO}_4$ . Preferiblemente se usa  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .
- Según una realización preferida del primer aspecto de la invención, el mezclado se lleva a cabo después del ajuste del nivel de pH en la etapa b).
- 10 Según la invención, el nivel de pH se ajusta por debajo de aproximadamente pH 9,5 en la etapa b), preferiblemente por debajo de aproximadamente pH 6, lo más preferible el nivel de pH es un pH de 1 a 4.
- Según la invención, el nivel de pH se ajusta usando de ese modo  $\text{CO}_2$ .
- Según una realización preferida del primer aspecto de la invención, la temperatura varía desde 20 hasta 100°C, dependiendo de la naturaleza del líquido/lodo que contiene lignina, tal como licor negro.
- 15 Según una realización preferida del primer aspecto de la invención, el filtrado procedente de la etapa c) se recircula directamente a un sistema de recuperación, preferiblemente después de la realcalinización.
- Según una realización del segundo aspecto de la invención, el mezclado se lleva a cabo después de acidificar en la etapa i).
- El nivel de pH se ajusta en la etapa i) mediante acidificación, usando de ese modo  $\text{CO}_2$ .
- 20 Según una realización preferida del segundo aspecto de la invención, la temperatura en la etapa i) varía desde 20°C hasta 100°C, dependiendo de la naturaleza del líquido/lodo que contiene lignina, tal como licor negro.
- Según una realización preferida del segundo aspecto de la invención, la eliminación del agua de la etapa i) y/o etapa iii) se lleva a cabo en un aparato de prensa con filtro, en el que la torta de filtro se puede hacer pasar mediante soplado por un gas o una mezcla de gases, preferiblemente gases de escape, aire o vapor, lo más preferido aire o vapor sobrecalentado, a fin de eliminarla del líquido/lodo que contiene lignina que queda, tal como licor negro (lo que se prefiere).
- 25 Según el segundo aspecto de la invención, el nivel de pH se ajusta por debajo de aproximadamente pH 9,5 en la etapa i), preferiblemente por debajo de aproximadamente pH 6, lo más preferible el nivel de pH es un pH de 1 a 3,5.
- Según una realización preferida del segundo aspecto de la invención, el agua de lavado tiene un nivel de pH por debajo de aproximadamente 9,5, preferiblemente por debajo de aproximadamente pH 6, lo más preferible el nivel de pH es un pH de 1 a 3,5.
- 30 Según una realización preferida del segundo aspecto de la invención, la torta del filtro obtenida en la etapa i) se hace pasar mediante soplado usando gas o una mezcla de gases, incluyendo, por ejemplo, gases de escape, aire y vapor (que preferiblemente puede ser aire o vapor sobrecalentado), antes de suspender dicha torta como se expone en la etapa ii).
- 35 Según una realización preferida del segundo aspecto de la invención, el ajuste del nivel del pH se combina con un ajuste de la fuerza iónica, preferiblemente usando iones de metales alcalino-térreos multivalentes, lo más preferido iones calcio. En esta realización preferida, la lignina se estabiliza durante el lavado, como se expone anteriormente más arriba en la realización preferida del segundo aspecto de la presente invención, con lo que una disminución del pH se combina con un ajuste de la fuerza iónica en la etapa de lodo, preferiblemente con iones de metales alcalino-térreos multivalentes (por ejemplo iones calcio). A un pH dado, una mayor fuerza iónica en la etapa de suspensión reduce las pérdidas del rendimiento de lignina. Aquí también, la fuerza iónica y el pH del agua de lavado corresponden esencialmente a las condiciones en la etapa de lodo, para evitar gradientes durante el proceso de lavado. Una mayor fuerza iónica en el lodo y en el agua de lavado da una lignina estable, incluso a valores elevados de pH. Además de hacer más fácil el lavado, los iones calcio divalentes se pueden introducir en la lignina, que en la combustión de la lignina se pueden unir a azufre en forma de sulfato de calcio (Aarsrud et al 1990, documento WO 9006964).
- 40 Según una realización preferida del segundo aspecto de la invención, el ajuste del nivel de pH, combinado con un ajuste de la fuerza iónica, corresponde al nivel de pH y a la fuerza iónica del líquido de lavado.
- 45 Según una realización preferida del segundo aspecto de la invención, el filtrado procedente de la primera etapa de eliminación de agua de la etapa i) se recircula directamente a un sistema de recuperación, preferiblemente después
- 50

de la realcalinización.

Según una realización preferida del segundo aspecto de la invención, el licor de lavado que queda en la torta del filtro en la etapa v) se elimina con aire o gases de escape, preferiblemente gases de escape procedentes de una caldera de recuperación, un horno de cal o una caldera de corteza.

- 5 Según una realización preferida del segundo aspecto de la invención, el licor de lavado y una parte del filtrado procedente de la segunda eliminación de agua en la etapa iii) se devuelven a la etapa ii) de la etapa de resuspensión, para reducir adicionalmente el consumo de ácido y agua.

10 En consecuencia, las cenizas de la caldera de recuperación, o  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Al}_2\text{SO}_4$ , sulfatos de hierro o  $\text{MgSO}_4$ , preferiblemente  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , se añaden durante la etapa a) (o etapa i)) en el método según el primer aspecto (o el método según el segundo aspecto) para incrementar la fuerza iónica en el líquido/lodo que contiene la lignina, tal como un licor negro, y de este modo ser capaz de precipitar con un menor consumo de ácido, o alternativamente lograr una mayor precipitación de lignina con la misma cantidad de ácido añadido. Esto es particularmente interesante puesto que el ion sulfato tendría él mismo, como se indica en la Figura 1 aneja, un efecto sobre la precipitación además del hecho de que incrementa la fuerza iónica. Desde una perspectiva de la ingeniería del sistema, es de esperar que la sulfidez del molino (el balance Na/S) esté influida de una manera que requiriese atención. La precipitación de burqueíta en la evaporación del licor negro también se vería afectada, y aumentarían los requisitos para la manipulación de este material. Por otro lado, los resultados muestran que sería posible reducir tanto los costes de inversión (la superficie de filtración) como los costes de funcionamiento (costes reducidos de  $\text{CO}_2$ ) para eliminar significativamente lignina de, por ejemplo, licor negro.

20 Las características preferidas de cada aspecto de la invención son como para cada uno de los otros aspectos cambiando lo que sea necesario. Los documentos de la técnica anterior mencionados aquí se incorporan en el grado más completo permitido por la ley. La invención se describe adicionalmente en los siguientes ejemplos, conjuntamente con la figura aneja, que no limitan el alcance de la invención de ninguna manera. Las realizaciones de la presente invención se describen con más detalle con la ayuda de ejemplos de realizaciones y figura, cuyo solo fin es ilustrar la invención y de ningún modo pretenden limitar su grado.

#### DESCRIPCIÓN CORTA DE LA FIGURA

La Fig. 1 muestra resultados que sugieren que el sulfato es mejor precipitando/coagulando lignina que lo esperado según la bibliografía. Aquí, se comparan el cloruro y el sulfato.

#### EJEMPLOS

30 Los ensayos en el laboratorio, por medio de los cuales se han llevado a cabo estudios de una separación de lignina, han mostrado resultados positivos, en forma tanto de un incremento del rendimiento como una mejor capacidad de filtración. En el ensayo, se usó licor negro de Varo Mill (30% DS, sustancia seca). A dos litros de este licor, se añadieron 100 g de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  – que debería ser una cantidad razonable si se supone que el 30% del flujo del licor negro se trata en la etapa de precipitación de la lignina, y que todas las cenizas de la caldera de recuperación se añaden a este flujo. El licor negro se acidificó con  $\text{CO}_2$  hasta un pH de aprox. 9,6, a 80°C. Después de acidificar, el lodo se dejó reposar con agitación continua durante 30 minutos, después de lo cual se filtró. De la misma manera, se llevó a cabo un ensayo de referencia sin adición de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

40 Para estos dos ensayos (con y sin adición de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), se determinó el rendimiento de la etapa de precipitación (según métodos previamente conocidos). Con adición de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , el rendimiento aumentó en 6,3 puntos porcentuales (de 60,5 a 66,8% al mismo pH de precipitación de aprox. 9,6). La capacidad de filtración, expresada como la resistencia específica del filtro, también mejoró drásticamente de  $1,6 \cdot 10^{10}$  para el ensayo de referencia a  $6,9 \cdot 10^8$  con adición de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

45 Se han descrito anteriormente diversas realizaciones de la presente invención, pero una persona experta en la técnica será capaz de alteraciones menores adicionales, que caerían dentro del alcance de la presente invención. La amplitud y el alcance de la presente invención no deberían estar limitados por ninguna de las realizaciones ejemplares descritas anteriormente, sino que deberían estar definidas solamente según las siguientes reivindicaciones y sus equivalentes. Por ejemplo, cualquiera de los métodos señalados anteriormente se puede combinar con otros métodos conocidos, por ejemplo para separar lignina de un líquido/lodo que contiene lignina, tal como el licor negro. Otros aspectos, ventajas y modificaciones dentro del alcance de la invención serán manifiestos para aquellos expertos en la técnica a la que pertenece la invención.

**REIVINDICACIONES**

1. Método para precipitar lignina a partir de un lodo que contiene lignina, tal como licor negro, que comprende las siguientes etapas:
- 5 a) añadir cenizas de la caldera de recuperación o  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Al}_2\text{SO}_4$ , sulfatos de hierro y/o  $\text{MgSO}_4$ , preferiblemente  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , a dicho lodo;
- b) ajustar el nivel de pH del mencionado lodo acidificando, en el que el nivel de pH se ajusta por debajo de pH 9,5 usando  $\text{CO}_2$ , y
- c) eliminar el agua de dicho lodo, con lo que se obtiene un producto de lignina, o un producto de lignina intermedio.
- 10 2. Un método según la reivindicación 1, en el que, después de eliminar el agua de dicho lodo, el método comprende las etapas de suspender la torta del filtro de lignina, con lo que se obtiene una suspensión, y ajustar el nivel de pH hasta aproximadamente el nivel de pH del agua del lavado; eliminar el agua de la suspensión; añadir agua de lavado y llevar a cabo un lavado de desplazamiento en condiciones constantes; eliminar el agua de la torta del filtro producida en la etapa previa hasta sequedad elevada; y desplazar el líquido de lavado que queda en dicha torta de
- 15 filtro, con lo que se obtiene un producto de lignina.
3. Un método según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que la eliminación del agua de la etapa c) se lleva a cabo en un aparato de prensa con filtro.
4. Un método según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que el mezclado se lleva a cabo después del ajuste del nivel de pH en la etapa b).
- 20 5. Un método según la reivindicación 1 ó 2, en el que el nivel de pH se ajusta por debajo de aproximadamente pH 6, en la etapa b), preferiblemente el nivel de pH es un pH de 1 a 4.
6. Un método según la reivindicación 1 ó 2, en el que la temperatura varía de  $20^\circ\text{C}$  a  $100^\circ\text{C}$  dependiendo de la naturaleza del lodo que contiene lignina, tal como licor negro.
- 25 7. Un método según la reivindicación 1 ó 2, en el que el filtrado procedente de la etapa c) se recircula directamente a un sistema de recuperación, preferiblemente después de la realcalinización.
8. Un método según la reivindicación 1, en el que la eliminación de agua del lodo acidificado se lleva a cabo en un aparato de prensa con filtro, en el que la torta del filtro se hace pasar a través mediante soplado por gas o una mezcla de gases, preferiblemente gases de escape, aire o vapor, lo más preferido aire o vapor sobrecalentado, a fin de eliminarla del lodo que contiene lignina que queda, tal como licor negro.
- 30 9. Un método según la reivindicación 2, en el que la eliminación de agua de la suspensión se lleva a cabo en un aparato de prensa con filtro, en el que la torta del filtro se hace pasar a través mediante soplado por gas o una mezcla de gases, preferiblemente gases de escape, aire o vapor, lo más preferido aire o vapor sobrecalentado, a fin de eliminarla del lodo que contiene lignina que queda, tal como licor negro.

Figura 1. Influencia del ion sulfato sobre la precipitación. Efectos específicos de iones.

